This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 32 505

Sugar
REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Dec. , 1887
Accessions No. 35700 Shelf No.

Kurzgefaßte

Chemie der Rübensaft-Reinigung.

Zum Gebrauche für praktische Zuckerfabrikanten.

Zusammengestellt

von

W. Sykora und **F. Schiller.**

Wien. Pest. Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

1881.

Alle Rechte vorbehalten.

TP390
S9

35700

Druck von Friedrich Jasper in Wien.

Vorwort.

Dieses Werk, welches ein bescheidener Versuch einer kurz gefaßten Chemie der Zuckertechnik nach dem neuesten bekannten Standpunkte der Fabrikation sein soll, ist in erster Reihe für diejenigen praktischen Zuckerfabrikanten bestimmt, denen es um die Erklärung der chemischen Processe während der einzelnen Stadien der Rübensaft-Reinigung zu thun ist.

Einzelne wichtigere Untersuchungs-Methoden sind beigegeben.

Das vorliegende Buch zerfällt in zwei große Abtheilungen:

a) in die Saturation der Rübensäfte; und

b) in die Filtration über Knochenkohle.

Die Saturation wurde der größeren Uebersichtlichkeit wegen in folgende Abschnitte eingetheilt:

I. Der Rübenrohsaft.
II. Der Kalkstein und Scheidekalk.
III. Das Saturationsgas.
IV. Die Menge und Art der Zugabe des Kalkes zur Saturation des Rohsaftes.
V. Die Wirkung des Kalkes auf einzelne Bestandtheile des Rübensaftes.
VI. Einige Methoden der Saturation.
VII. Die Alkalinität des saturirten Saftes.
VIII. Diverse Mittel zur Entkalkung des saturirten Saftes.
IX. Der Effect der Saturation.
X. Der Saturationsschlamm und seine Auslaugung.
XI. Die Saturation des Dicksaftes.
XII. Die Saturation der Syrupe und Saccharate.

Die Knochenkohlen-Filtration zerfällt in:

I. Die anfängliche Benützung des Spodiums.
II. Die physikalen Eigenschaften der Knochenkohle und ihre chemische Zusammensetzung.
III. Die Wirkungsweise des Spodiums.
IV. Die Spodium-Surrogate.
V. Die Zusammensetzung der Dünn- und Dicksäfte und ihr Verhalten gegen die Knochenkohle.
VI. Die Wirkungsweise des Spodiums auf verschiedene Stoffe im Speciellen.
VII. Die Form und die Temperatur, bei welcher das Spodium am besten wirkt.
VIII. Die Abfüßwasser.
IX. Die Wiederbelebung der Knochenkohle.

Die Verfasser.

Abkürzungen.

»Z. f. R.« »Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie im Deutschen Reich.«
»Oe. Z.« »Organ des Central-Vereins für die Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie.«
»Z. f. R. in Böhmen.« »Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie in Böhmen.«
»D. J.« »Dingler's polytechnisches Journal.«
»C. r.« »Comptes rendus.«
»Ch. Nws.« »Chemical News.«
»J. f. Ch.« »Jahresbericht für Chemie.«
»J. d. f. d. s.« »Journal des fabricants de sucre.«
»Ann. Ch. Ph.« »Annales de Chemie et Physique.«

Erſter Theil.

Die Saturation der Rübenſäfte.

REESE LIBRARY
THE
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

I.

Der Rübenrohsaft.

Der Rübenrohsaft ist eine Lösung, in welcher sich der Zucker und unter dem Collectivnamen »Nichtzucker« bezeichnete, organische und mineralische Stoffe befinden. Es ist die Aufgabe des Zuckerfabrikanten, diesen Saft so zu reinigen, daß der Zucker in krystallinischer Form gewonnen wird und die fremden Nichtzuckerstoffe entfernt werden. Es ist leicht begreiflich, daß diese Aufgabe leichter oder schwerer sein kann, je nach dem Verhältnisse, in welchem die Menge der fremden Stoffe zu der Menge des Zuckers im Rohsafte steht. Salzhaltige Rüben verarbeiten sich schwerer als Rüben, die einen verhältnißmäßig reinen Saft liefern.

Die Zusammensetzung des Saftes ist in erster Reihe von der Zusammensetzung der Rübe abhängig. Wie die Zusammensetzung der Rüben variiren kann, ersieht man aus den Aschen-Analysen von Wolf (»Aschen-Analysen« von E. Wolf, 1871, S. 79).

Die Grenzwerthe in Percenten der Reinasche sind für:

Kali	17·0—78·5	Percent,
Natron	1·0—39·2	»
Kalk	1·5—22·9	»
Magnesia	0·3—13·7	»
Phosphorsäure	4·1—18·4	»
Schwefelsäure	1·3— 8·9	»
Chlor	0·5—16·95	»

Aehnlich schwankt auch der Gehalt an organischen, qualitativ verschiedenen Saftbestandtheilen. So z. B. kann eine Rübe 7 Percent, eine andere aber bis 18 Percent Zucker enthalten.

Schulze und Urich (»Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie« 1878, Nr. 1) fanden in den Runkelrüben (analogisch der Zuckerrüben) folgende Durchschnittszahlen auf Mark und Saft bezogen:

I.

Lösliche Eiweißstoffe . . .	0·2306%	mit	0·0369% N
Unlösliche Eiweißstoffe . .	0·0950%	»	0·0152% N
Glutamin (und Asparagin) .	0·4066%	»	0·0780% N
Betaïn	0·1359%	»	0·0181% N
Salpetersäure	0·3363%	»	0·0872% N
Ammoniak	0·0080%	»	0·0066% N

II.

Lösliche Eiweißstoffe . . .	0·1413%	mit	0·0226% N
Unlösliche Eiweißstoffe . .	0·1023%	»	0·0164% N
Glutamin (und Asparagin) .	0·4425%	»	0·0847% N
Betaïn	0·0226%	»	0·0027% N
Salpetersäure	0·2483%	»	0·0644% N
Ammoniak	0·0085%	»	0·0071% N

III.

Lösliche Eiweißstoffe . . .	0·2300%	mit	0·0736% N
Unlösliche Eiweißstoffe . .	0·0744%	»	0·0119% N
Glutamin (und Asparagin) .	0·1928%	»	0·0370% N
Betaïn	nicht bestimmt.		
Salpetersäure	0·1038%	mit	0·0269% N
Ammoniak	0·0057%	»	0·0047% N

Die Qualität des Saftes drückt man durch den sogenannten Reinheitsquotienten aus; je größer der Quotient,

desto reiner ist der Saft. Die Bestimmung des Reinheitsquotienten geschieht bei genaueren Untersuchungen dadurch, daß man das specifische Gewicht des Saftes mittelst eines Pyknometers bestimmt, dieses auf Grade Balling umrechnet und durch den Zuckergehalt dividirt; so z. B. hätte ein Rübensaft 13·50 Grad Balling,

11·37 Percent Polarisation,
2·13 Percent Nichtzucker.

$$\frac{11{\cdot}37 \times 100}{13{\cdot}50} = 84{\cdot}2 \text{ Reinheitsquotient.}$$

Das Verhältniß zwischen mineralischem und organischem Nichtzucker ist in den Rübensäften kein constantes, es ändert sich vielmehr je nach der Düngung, nach dem Jahrgange ꝛc., so daß man aus der Menge des Nichtzuckers noch nicht auf die Menge einer der beiden Gruppen schließen kann. Es können sich demnach Säfte von gleichem Gehalte an »Nichtzucker« in der Fabrikation wesentlich anders verhalten, je nachdem die Mineralstoffe oder organischen Substanzen in vorherrschendem Verhältnisse anwesend sind.

Im Folgenden werden wir nur einige Saftbestandtheile näher betrachten, die bei dem Reinigungs-Processe der Säfte während der Saturation wichtigere Rollen spielen.

Der Rohrzucker oder die Saccharose hat die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und bildet große, an der Luft beständige Krystalle von monokliniſchem System. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Gerlach 1·580468. Der Zucker ist im Wasser löslich; nach Scheibler lösen sich:

bei Null Grad C. 65·0 Percent Zucker,
» 50 Grad C. 82·7 » »

1 Theil Zucker braucht bei 100 Grad C. 80 Theile absoluten Alkohol, um sich darin aufzulösen. Die neben

Zucker im Wasser aufgelösten Stoffe verhindern einen Theil des Zuckers an Krystallisation, es sind dies sogenannte Melassenbilder. Man ist heutzutage zu der Erkenntniß gelangt, daß es die organischen Kalium-Verbindungen sind, denen die Entstehung der Melasse zuzuschreiben ist. (Siehe »Der Zucker« von Lippmann.)

Nach Löwig sind »als Urheber der Melasse organische und mineralische Stoffe des Rübensaftes zu betrachten, welche nicht Zucker sind, und am Ende der Operationen der Zucker-Industrie die Mutterlaugen so träge machen, daß die Attractionskraft der Zuckermoleküle diese Trägheit des zwischen ihnen lagernden Mediums nicht überwinden kann. Zu diesem sind dann jene Substanzen hinzuzuzählen, welche man bei der Fabrikation zu Reinigungszwecken dem Safte beisetzt und nicht ganz wieder entfernen kann, und schließlich die durch das Erhitzen der Säfte entstehenden Zersetzungs-Producte des Zuckers.« (»Oe. Z.« 1878, S. 54.)

Die Proteïnsubstanzen finden sich in der Rübe als Bestandtheile des Saftes und des Protoplasma. Das Eiweiß, welches sich im Rohsafte befindet, coagulirt vollständig in der Siedehitze; das Coagulum ist unlöslich im Wasser, löslich in alkalischer Flüssigkeit. Das Eiweiß oder Albumin dreht die Polarisationsebene nach links. Das Legumin coagulirt in der Siedehitze nicht, ist aber durch Phosphorsäure fällbar. Es dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach links.

Bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanzen sind die Proteïnsubstanzen für die Zucker-Fabrikation als Erreger der schleimigen Gährung, welche den Rohrzucker verändert, von größter Wichtigkeit. Erwärmt man den Rohsaft vor der Kalkzugabe auf circa 80 Grad C., so werden sie größtentheils entfernt.

LIBRARY SITY CALIFORNIA.

Der Rübensaft aller Saftgewinnungs-Verfahren enthält nach Scheibler (Oe. Z. 1874, S. 423) Plasmakügelchen in mehr oder weniger großer Anzahl, aber die Menge derselben wird beim Macerationsverfahren die maximale, beim Diffusionsverfahren die minimale sein. Diese mechanische Verunreinigung des Rohsaftes enthält u. A. auch die Pectose, eine im Wasser unlösliche Substanz. Durch Einwirkung der im Rübensafte gelösten Pectase auf Pectose entsteht nach Vivien (»Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 456) Pectin, welches im Wasser löslich ist. Neben Pectin findet sich auch im Safte Parapectin, eine Modification des Pectins, welche sich dadurch unterscheidet, daß Pectin nur durch basischessigsaures Blei fällbar ist, während Parapectin sowohl durch das basische, sowie durch das neutrale Salz gefällt wird. Pectin und Parapectin sind also Umwandlungs-Producte der Pectose, welche mit der Cellulose den Rübenkörper bildet. Das Vorhandensein von Fasern in dem Safte giebt bekanntlich Veranlassung zu ernsthaften Schwierigkeiten bei der weiteren Verarbeitung der Säfte. Dies kommt daher, daß die Pectose, welche den größten Theil der Fasern ausmacht, durch die Wirkung des Kalkes bei der Scheidung in zersetzbare pectinsaure Salze verwandelt wird, welche den Saft schleimig machen und sich nicht entfernen lassen. Während des Einmiethens kann sich bei abnormalen Verhältnissen die Pectose in lösliche Metapectinsäure umwandeln.

Die Intercellularsubstanz der Rübe besteht aus der im Wasser löslichen Arabinsäure (Rübengummi), zum Theile aus einer im Wasser aufquellenden und darin schwer löslichen Substanz der Meta-Arabinsäure; beide haben die Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$.

Scheibler (»Z. f. R.« 1873, S. 288) wies die Identität der als Intercellularsubstanz der Rübe fungirenden Pectinsäure und Meta-Pectinsäure mit der Arabinsäure und Meta-Arabinsäure nach. Nach ihm quillt die Arabinsäure bei der Diffusion auf und vertheilt sich theilweise im Safte, theilweise aber geht sie in Lösung über. Die im Wasser unlösliche Meta-Arabinsäure vertheilt sich nach vorherigem Aufquellen in der Flüssigkeit und geht bei der folgenden Scheidung mit Kalk in die Lösung über, da die Kalk- und Alkalisalze im Wasser löslich sind. Da die Arabinsäure stärker ist als die Kohlensäure, so bleiben die Salze unzersetzt und man findet sie in der Melasse.

Durch Einwirkung von Kalkhydrat auf die Arabinsäure, welche mit Albumin und Pflanzenleim eine Verbindung eingeht, werden die beiden letzteren Substanzen, nach Dr. Wachtel (»Oe. Z.« 1879, S. 856) in Freiheit gesetzt, und der im status nascens erhaltene arabinsaure Kalk wird zum größten Theile im entstandenen Schlamm zurückgehalten, so daß bei einem weitgehenden Auslaugen relativ größere Mengen dieses melassenbildenden Körpers zum Nachtheile der Fabrikanten in Lösung gehen.

Asparagin und Glutamin (eine mit Asparagin homologe Verbindung) haben die Formel $C_5H_8NO_3$, NH_2 und sind wahrscheinlich in Form eines organisch-sauren Salzes ursprünglich in der Rübe enthalten. Asparagin wurde im Jahre 1866 von Scheibler in den Rübensäften nachgewiesen. Das Asparagin geht beim Kochen mit Alkalien oder Kalk in Asparaginsäure über, wobei Ammoniak entwickelt wird.

Das Asparagin krystallisirt in harten Prismen von fadem Geschmack; es löst sich in 11 Theilen kaltem und 5 Theilen heißem Wasser.

Das Betaïn wurde im Jahre 1866 von Scheibler in den Rübensäften nachgewiesen; es ist leicht löslich in Wasser und ohne Wirkung auf die Polarisationsebene. Hierdurch, sowie durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, unterscheidet sich das Betaïn vom Asparagin. Das Betaïn krystallisirt in großen Krystallen, welche an der Luft rasch zerfließen.

Der Rübenfarbstoff entsteht durch Oxydation eines im Rübensafte ursprünglich enthaltenen, farblosen Stoffes (Chromogen). Dr. Wachtel (»Oe. Z.« 1879, S. 391) hat bewiesen, daß die bisherige Annahme, es sei außer Luft auch Eisen zur Bildung des Farbstoffes nöthig, eine irrige gewesen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß in erster Linie die Wärme es ist, welche das Entstehen des Farbstoffes befördert. Der Rübenfarbstoff scheint die Rolle einer Säure zu spielen; er ist ein sehr unbeständiger, leicht zersetzbarer Körper.

Die Cellulose bildet das Gewebe des Rübenkörpers; da sie ein absolut unlöslicher Körper ist, so kann sie nur als mechanische Verunreinigung in den Rohsaft gelangen. Es kann zwar auch Cellulose erst im Rohsafte entstehen, und zwar in Folge einer Spaltung des Rohrzuckers in Cellulose und Levulose unter dem Einflusse der sogenannten »Zellstoffgährung«; dieser Proceß kommt aber bei uns nur sehr selten vor.

Der Invertzucker findet sich nur in der angegriffenen Rübe vor, oder er kann auch bei der Gährung des Rübensaftes durch Einwirkung von organisirten Hefezellen, deren Sporen in der Luft schweben, aus dem Rohrzucker gebildet werden; letzterer Fall kommt in Oesterreich sehr selten vor.

Die Oxalsäure findet sich ursprünglich im Rübensafte als Alkali- oder Erdalkalisalz vollständig vorgebildet.

Die Citronensäure und die Aepfelsäure ebenso wie bei der Oxalsäure.

Die Milchsäure entsteht in der Rübe in Folge der Zersetzung der Proteïnsubstanzen oder des Zuckers durch Einwirkung von Fermenten, hauptsächlich bei abnormalen Verhältnissen in den Miethen.

Die Phosphorsäure, Kiesel- und Schwefelsäure finden sich in der Rübe in Form löslicher (meistens Alkali-) Salze.

Kali und Natron sind ursprünglich als lösliche organisch-saure und mineralische Salze im Rübensafte enthalten. Als mineralische Bestandtheile des Saftes sind noch Magnesia, Eisen, Aluminiumoxyd, Kalk und Ammoniak zu erwähnen.

II.

Der Kalkstein und Scheidekalk.

Der Kalkstein dient dem Zuckerfabrikanten als Material zur Erzeugung der Kohlensäure und des Aetzkalkes, welche bei der Saturation der Rohsäfte angewendet werden. Es kann ihm nicht gleichgiltig sein, ob der gebrannte Kalk, welchen man in so großen Mengen dem Safte zusetzt, rein ist, oder ob er verschiedene schädliche Substanzen enthält, die dann dem Safte direct zugeführt würden und die Bildung der Melasse befördern könnten.

REESE LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

Die Eigenschaften des gebrannten Kalkes hängen von der Qualität des Kalksteines ab. Die in der Natur vorkommenden Kalkgesteine enthalten neben dem kohlensauren Kalk wechselnde Mengen von kohlensaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk (Gyps), Eisenoxyd, Alkalien, Thon und Sand, bisweilen auch organische Substanzen. Direct schädlich für die Zwecke der Saftreinigung ist ein irgend erheblicher Gehalt an Gyps und Alkalien; mehr wie 0·4 Percent Gyps und 0·2 Percent Alkalien soll ein guter Kalkstein nicht enthalten. Die übrigen Bestandtheile, deren Menge etwa 10 Percent nicht übersteigen soll, sind mehr lästig, als schädlich.

Die Nebenbestandtheile des Kalksteines haben auf die Eigenschaften des gebrannten Kalkes einen großen Einfluß. Enthält der Kalkstein über 97 Percent kohlensauren Kalk, so eignet er sich sehr gut zu Saturationszwecken und der gebrannte Kalk bildet beim Uebergießen mit Wasser einen fetten Brei, wobei er sich bedeutend erhitzt. In dem Grade aber, als sich der Kalkstein in seiner Zusammensetzung dem Dolomit ($CaCO_3 + MgCO_3$) nähert und magnesiahaltig wird, wird auch der gebrannte Kalk magerer. Der Kalk ist, sowie er aus dem Kalkofen kommt, nicht gleichmäßig gar gebrannt, einzelne Stücke wurden zu wenig erhitzt und halten in der Mitte noch einen Kern von rohem Kalkstein, andere Stücke haben dagegen eine zu starke Erhitzung erlitten und heißen dann todtgebrannt. Das Todtbrennen des Kalkes liegt nach Wagner (»Chemische Technologie« von Wagner 1873, S. 397) entweder daran, daß durch zu kurze plötzliche Hitze halbkohlensaures Calcium ($CaCO_3 + CaH_2O_2$) oder halbgebrannter Kalk gebildet worden ist, oder daß durch zu hohe Temperatur die nie in den Kalksteinen fehlende Kieselerde und Thonerde mit dem

Kalk auf der Oberfläche zusammengesintert sind. Die Asche des Brennmaterials ist auch zuweilen die Ursache des Todtbrennens des Kalksteines.

Das Brennen des Kalkes geschieht in den Zuckerfabriken entweder in sogenannten Coaksöfen oder in den Steinmann'schen Kalköfen mit Gasfeuerung (siehe »Das Saturationsgas«); zur Aushilfe brennt man auch manchmal den Kalk in Meilern.

Nach Dr. Frühling & Schulz hatte ein von ihnen untersuchter Kalkstein:

70·80 Percent kohlensauren Kalk,
0·08 » Gyps,
9·30 » Wasser,
12·81 » unlöslichen Rest.

Die Veränderung, welche der gebrannte Kalk beim Löschen erleidet, sind nach R. Wagner folgende:

»Wird gebrannter Kalk mit Wasser übergossen, so nehmen 100 Gewichtstheile Kalk ungefähr 32 Gewichtstheile Wasser auf oder dem Volumen nach 3 Volumen Kalk und 1 Volumen Wasser; der Kalk erhitzt sich dabei bis auf 150 Grad, nach F. Kundrát bis auf 195 Grad C. (bei welcher Temperatur die Caramelisation des Zuckers stattfindet), und zerfällt endlich zu einem vollkommen weißen Pulver (Kalkpulver), welches ein dreimal größeres Volumen einnimmt als der Kalkstein vorher. Der gelöschte Kalk ist Calciumhydroxyd ($Ca(OH)_2$). Bei dem Löschen des Kalkes ist es wesentlich, die möglichst große Vertheilung und Volumvergrößerung zu erzielen. Wird der gebrannte Kalk nur mit so viel Wasser befeuchtet, als er bedarf, um in Hydrat überzugehen, so zerfällt er unter Freiwerden von Wärme zu einem feinen Pulver, welches sich scharf anfühlt. Nimmt man noch weniger Wasser, so erhält man ein

sandiges Pulver, welches mit Wasser einen schlechten Kalkbrei giebt. Es ist deshalb nicht vortheilhaft, den gebrannten Kalk in einem Korbe auf kurze Zeit in Wasser unterzutauchen, so daß er sich zu Pulver löscht, und dann mit Wasser zu einem Brei anzurühren; er vergrößert dabei sein Volumen nicht bedeutend, er »wächst« oder »gedeiht« schlecht. Den frisch gebrannten Kalk wendet man gleich zur Saturation der Säfte an, will man sich aber einen Vorrath machen, so sumpft man den mit Wasser gelöschten Kalk ein; man läßt ihn in eine Kalkgrube ablaufen, deren Wände genügend porös sein müssen, um ein schnelles Durchsickern des überschüssig zugesetzten Wassers zu gestatten. Das Einsumpfen bietet mehrere Vortheile: einmal wird der Kalkbrei mit der Zeit noch fetter und speckiger, indem die in dem frisch gelöschten Kalke immer noch sich findenden unaufgeschlossenen Theile durch die Einwirkung des Wassers mit der Zeit sich zertheilen, das anderemal kann man den Kalkbrei längere Zeit in diesen Gruben aufbewahren, ohne daß Bildung von Calciumcarbonat eintritt; gewöhnlich wird die Oberfläche des Kalksumpfes mit Brettern überlegt und auf diese einige Zoll hoch frischer Sand geschüttet. Das Einsumpfen hat aber für den Zuckerfabrikanten einen weiteren Nutzen; indem nämlich durch das in den Boden abziehende Wasser ein Auslaugen des Kalkes stattfindet, werden die Salze der Alkalien, die immer in kleiner Menge in den Kalksteinen vorkommen und die als starke Melassenbilder bekannt sind, absorbirt. In Wasser fein zertheiltes Calciumhydroxyd bildet den Kalkbrei, welcher, mit Wasser verdünnt, die Kalkmilch liefert. An der Luft absorbirt der gebrannte Kalk Wasser und Kohlensäure, zerfällt dabei zu einem feinen, weißen Pulver, giebt jedoch das anfangs aufgenommene Wasser unter Austausch gegen Kohlensäure

wieder ab und hinterläßt endlich neutrales Calciumcarbonat. Das Kalkwasser reagirt alkalisch; diese Reaction rührt theils von dem Kalke, theils davon her, daß die meisten Kalksteine Kochsalz und kieselsaures Alkali enthalten, welches durch die Einwirkung des Aetzkalkes in ätzendes Alkali übergeht.«

Der beim Brennen des Kalksteines gebildete kieselsaure Kalk ist nach Mategczek dem Löschen des Kalkes sehr hinderlich.

Je schlechter der Kalkstein ist, desto mehr Sand enthält der gebrannte Kalk, welcher dann bei dessen Anwendung zur Saturation die Ventile und Hähne bei den Saturationskesseln und Schlammfilterpressen beschädigt.

Um die Alkalien aus der Kalkmilch zu entfernen, läßt man den Kalk absetzen und gießt das klare Wasser, welches die Alkalien gelöst enthält, ab. 1 Hektoliter kaltes Wasser löst 130 Gramm Kalk, 1 Hektoliter siedendes Wasser aber nur 79 Gramm.

Nach den Untersuchungen von Schulze kann der gebrannte Kalk enthalten:

	Maximale Menge Percente	Minimale Menge Percente
Aetzkalk	98·01	60·86
Magnesia	18·09	0·47
Gyps	3·47	0·11
Kieselsäure	8·80	0·04
Eisenoxyd und Thonerde .	7·27	Spuren
Sand, Thon u. s. w. . .	10·81	0·24.

Peligot (»Der Rübenzuckerfabrikant« von Walkhoff 1871, S. 488) giebt über die Kalkmengen, welche von Zuckerlösungen verschiedenen Gehaltes aufgenommen werden können, folgende Tabelle:

Zucker in 100 Theilen Wasser gelöst	Angaben der Spindel in der mit Kalk gesättigten Zuckerlösung	100 Gewichtstheile des gelösten Zuckerkalkes enthielten Gewichtstheile	
		Kalk	Zucker
40	40	21	79
37·5	39·5	20·8	79·2
35	37·2	20·5	79·5
32·5	36	20·3	79·7
30	33·8	20·1	79·9
27·5	32	19·9	80·1
25	29·8	19·8	80·2
22·5	27·2	19·3	80·7
20	24·7	18·8	81·2
17·5	23	18·7	81·3
15	20	18·5	81·5
12·5	15	18·3	81·7
10	12·7	18·1	81·9
7·5	10	16·9	83·1
5	6·5	15·3	84·7
2·5	3·5	13·8	86·2

Den Kalk pflegt man gewöhnlich in Form von Kalkmilch dem Safte zuzusetzen, man muß daher wissen, wieviel Liter Kalkmilch gewisser Concentration man zusetzen muß, um nothwendige Percente Kalk hineinzubringen. Zu diesem Zwecke dienen die zwei hier angeführten Tabellen von Mategczek (»Z. f. Z. in Böhmen« 1874, S. 242).

Nach der II. Tabelle läßt sich leicht die nothwendige Menge an Kalkmilch berechnen, wenn man das verarbeitete Quantum Rüben per Saturateur kennt und wenn man die Concentration der Kalkmilch voraus bestimmt. Z. B. wieviel Kalkmilch von 18 Grad B. man zusetzen muß, wenn per Saturateur 12 Ctr. Rüben verarbeitet werden, und wenn

die Kalkzugabe 3 Percent betragen soll? Das Gewicht des anzuwendenden Kalkes beträgt $\frac{1200 \times 3}{100} = 36$ Kilogramm, die man in Form einer 18 Grad B. Kalkmilch hineinbringen muß. Nach der I. Tabelle von Mategczek giebt 1 Kilogramm Kalk bei 18 Grad B. 4·8 Liter Kalkmilch, also bei 36 Kilogramm Kalk macht dies: $36 \times 4{\cdot}8 = 173$ Liter Kalkmilch, die man per Saturateur zusetzen muß.

Hat man die Concentration der Kalkmilch ein- für allemal bestimmt, so kann man den Bottich, aus welchem die Kalkmilch in die Saturateure abgelassen oder gepumpt wird, abmessen und mit einem Schwimmer und einer Scala versehen, auf welcher gleich die Percente des Kalkes per Centner Rüben bezeichnet sind.

I. Tabelle.

1 Kilogramm = 1000 Gramm Aetzkalk giebt Kalkmilch von:

Grade nach Beaumé	Liter	Gewicht der Kalkmilch in Kilogramm	Grade nach Beaumé	Liter	Gewicht der Kalkmilch in Kilogramm
10	7·50	9·44	21	4·28	6·18
11	7·10	9·01	22	4·16	6·05
12	6·70	8·60	23	4·05	5·92
13	6·30	8·20	24	3·95	5·81
14	5·88	7·80	25	3·87	5·72
15	5·50	7·43	26	3·81	5·63
16	5·25	7·16	27	3·75	5·56
17	5·01	6·92	28	3·70	5·49
18	4·80	6·70	29	3·65	5·43
19	4·68	6·51	30	3·60	5·36
20	4·42	6·35			

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

II. Tabelle.

Grade nach Beaumé	1 Hektoliter wiegt Kilogramm	Darin sind enthalten Kilogramm		Gewichtspercente Aetzkalk
		Aetzkalk	Wasser	
10	125·86	13·33	112·53	10·60
11	127·40	14·25	113·15	11·12
12	129·20	15·19	114·01	11·65
13	130·80	16·13	114·67	12·16
14	132·60	17·03	115·57	12·68
15	134·50	17·97	116·53	13·20
16	136·30	18·87	117·43	13·72
17	138·20	19·79	118·43	14·25
18	139·90	20·73	119·17	14·77
19	141·70	21·59	120·11	15·23
20	143·60	22·43	121·17	15·68
21	145·10	23·33	121·77	16·10
22	146·20	24·01	122·19	16·52
23	146·90	24·69	122·21	16·90
24	147·40	25·29	122·11	17·23
25	147·80	25·83	121·97	17·52
26	148·10	26·26	121·84	17·78
27	148·40	26·67	121·73	18·04
28	148·60	27·01	121·59	18·26
29	148·80	27·37	121·43	18·46
30	149·00	27·67	121·33	18·67

Die Bestimmung des Aetzkalkes im Scheidekalk, welche von Scheibler (»Z. f. R.«, XVII., S. 331, siehe »Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien« von Dr. Frühling und Dr. Schulz 1876, S. 135) angegeben wurde, gründet sich auf die Löslichkeit des Zuckerkalkes in Wasser und wird auf folgende Art ausgeführt:

50 Gramm Scheidekalk löscht man in einer Porzellanschale mit 120 bis 150 Kubikcentimeter Wasser zu Kalkbrei und bestimmt nach vollständigem Erkalten durch Wägung die Menge des zugesetzten Wassers. 10 Gramm dieses durch Rühren mit einem Glasstabe möglichst gleichmäßig gemachten Breies werden in einem Schälchen abgewogen, mit destillirtem Wasser in einem 500 Kubikcentimeter-Kolben gespült und 25 Gramm zerriebene Raffinade nebst so viel Wasser hinzugefügt, daß der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist. Man läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtrirt in ein trockenes Glas ab.

Das Filtrat enthält allen Aetzkalk der abgewogenen Breimenge als Zuckerkalk gelöst. In 100 Kubikcentimeter desselben bestimmt man nach Zusatz einiger Tropfen Lackmustinctur den Aetzkalk durch Titriren mit Normal-Schwefelsäure.

Beispiel: 50 Gramm gebrannter Kalk mit 150 Kubikcentimeter Wasser übergossen, gaben 197 Gramm Kalkbrei. Aus 10 Gramm desselben, entsprechend 2·538 Gramm gebranntem Kalk, wurden 500 Kubikcentimeter Zuckerkalklösung dargestellt, und 100 Kubikcentimeter der filtrirten Flüssigkeit titrirt. Die gebrauchten 16·3 Kubikcentimeter Normal-Schwefelsäure zeigen $16{\cdot}3 \times 0{\cdot}028 = 0{\cdot}4564$ Gramm Kalk an; 500 Kubikcentimeter (= 2·538 Gramm gebrannter Kalk) enthalten demnach $5 \times 0{\cdot}4564 = 2{\cdot}2820$ Gramm Kalk, woraus sich nach dem Ansatze

$2{\cdot}538 : 2{\cdot}2820 = 100 : x$, $x = 90$ Percent Aetzkalk

berechnen.

Nach den Versuchen, welche Dr. H. Bodenbender und Dr. Ihlee (»Z. f. R.« 1879, S. 714) ausgeführt haben, liefert aber diese Methode stets ein viel zu niedriges Ergebniß; in einzelnen Fällen wurden sogar 23 Percent

Aetzkalk zu wenig gefunden. Deshalb haben die beiden Autoren die Methode von Dr. Grandeau, und zwar mit Erfolg angewendet. Die Methode von Dr. Grandeau beruht darauf, daß sich Aetzkalk mit salpetersaurem Ammoniak umsetzt in löslichen salpetersauren Kalk und Ammoniak. Im salpetersauren Kalk wird der Kalk durch Fällen mittelst oxalsauren Ammoniaks, Glühen des entstandenen Niederschlages und Wägen des gebildeten kohlensauren Kalkes ermittelt.

Seyffart, welcher beide Methoden versuchsweise prüfte, hat in zwei Mustern Kalk gefunden:

Muster	Nach der Methode von Dr. Grandeau	Nach der verbesserten Methode von Scheibler	Nach gewichts-analytischer Methode		MgO
			freier Kalk	Gesammtkalk (freier an Kieselsäure und Thonerde gebundener Kalk)	
a	89·05% CaO	68·46% CaO	68·01% CaO	81·25%	2·62
b	74·71% CaO	71·12% CaO	71·56% CaO	73·75	0·90

Auf Grund dieser Versuche ist Seyffart zu dem Resultate gekommen, daß die Methode von Scheibler nur den freien Kalk angiebt, welcher einzig bei der Scheidung zur Wirkung kommt, daß dagegen durch die Methode von Dr. Grandeau auch der an Kieselsäure und Thonerde gebundene Kalk (welcher aber für die Saturationszwecke ohne Werth ist) bestimmt wird.

Seyffart nimmt zur Bestimmung des Aetzkalkes im Scheidekalk circa 5 Gramm fein gepulverten Kalk, spült sie in einen 25 Kubikcentimeter-Kolben und erwärmt eine halbe Stunde im Wasserbade. Unterdessen löst man 70 bis 80 Gramm zerriebene Raffinade in 150 Kubikcentimeter heißem Wasser und setzt sie der Kalkmilch zu, so daß die

Mischung 60 Grad C. hat. Man läßt unter öfterem Umschütteln fünf bis sechs Stunden stehen. Dann verdünnt man das Gemisch auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt einen Theil davon und nimmt 50 Kubikcentimeter des Filtrats zur Titration. Die Berechnung geschieht, wie oben angegeben wurde.

III.

Das Saturationsgas.

Nachdem die Wirkung des Kalkes, dieses chemischen Hauptreinigungsmittels in der Zucker-Fabrikation, ausgenützt und beendet ist, soll dieser aus dem Safte möglichst vollständig wieder entfernt werden. Zu diesem Zwecke bedient man sich in der Praxis der Kohlensäure, welche, neben anderen Gasen, bei Verbrennung eines Brennmaterials oder bei der Zersetzung des Kalksteins in der Hitze resultirt. In beiden Fällen ist das Saturationsgas ein Gemisch von Kohlensäure und anderen gasförmigen Verbrennungs-, resp. Zersetzungs-Producten. Die Kohlensäure wurde zunächst von Barruel in Paris, später von Kuhlmann in Lille zum Entkalken der Säfte anempfohlen, aber erst Schatten und Michaelis haben das Verfahren im Großen durchgeführt.

Das durch Verbrennen der Kohle resultirte Gas kann höchstens 21 theoretische Volumpercente Kohlensäure enthalten, da die Luft selbst aus 21 Percent Sauerstoff und 79 Percent Stickstoff gemischt ist; in der Praxis enthält das auf diese Art erzeugte Saturationsgas gewöhnlich nur 12 bis 15 Percent Kohlensäure. Da man in der Praxis

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

die Gewinnung des Saturationsgases meistens mit dem Kalkbrennen combinirt in Anwendung findet, so wollen wir zuerst und hauptsächlich diese Gasgewinnungs-Methode ausführlicher besprechen.

In Oesterreich sind im Allgemeinen zwei Kalköfen in Verwendung, und zwar der sogenannte Coaksofen oder Jelinek'sche Kalkofen und der Kalkofen mit Gasfeuerung von Steinmann. Der Jelinek'sche Kalkofen liefert genügend Kalk, sowie Kohlensäure, und ist die Bedienung desselben sehr einfach, da er nur mit Coaks und Kalkstein schichtenweise gefüllt und der gebrannte Kalk unten regelmäßig abgezogen wird. Sehr wichtig ist es, daß der Ofen eine mehr konische Form hat, damit die Innenfläche so geneigt ist, daß der Stein nicht zusammenbacken kann und beim Abziehen herunterfällt, da sonst leicht sehr unangenehme Betriebsstörungen vorkommen können.

In Oesterreich hat man sehr oft mit Mangel an Kohlensäure zu thun; die Ursache liegt darin, daß man mit der Verarbeitung riesig gestiegen ist und den Kalkofen nicht in dem Verhältnisse, als es angezeigt wäre, vergrößert hatte. Will man in derselben Zeit mehr Kohlensäure erzeugen, so muß mehr Kalkstein zersetzt werden, und ist der Kalkofen nicht groß genug, so muß man ihn entweder vergrößern oder man stellt noch einen zweiten Kalkofen auf. Manche Fabriken, die Mangel an Kohlensäure hatten, haben einen kleinen Coaksofen aufgestellt, um das Saturationsgas aus dem Kalkofen zu vermehren und zu verstärken; beide Gase werden dann gemeinschaftlich aus dem Laveur von der Pumpe in den Saft geblâst. Aber nicht nur die Form des Kalkofens, sondern auch die Manipulation und Gattung des Kalksteines haben auf die Gasgewinnung einen Einfluß. So z. B. kann es vorkommen, daß man im Falle eines

Kohlensäuremangels recht viel Coaks auf einmal in den Ofen hineinwirft; jetzt entsteht entweder eine intensivere Verbrennung und zugleich Zersetzung des Kalksteines, oder aber ein Zusammenbacken des Steines, wodurch eine Arbeitsunterbrechung eintritt, aber kein Gas erzeugt wird. Wenn ein Kalkofen die zur Saturation benöthigte Menge Kalk liefert und dabei doch zu wenig Kohlensäure erzeugt wird, so liegt der Fehler im Ofen oder in der Saturations-Einrichtung; es geht in diesem Falle die Kohlensäure irgendwo verloren, und zwar entweicht sie entweder aus dem Ofen, oder sie wird bei der Saturation des Saftes nicht ausgenützt. Die Menge der Kohlensäure, die man beim Brennen des Kalkes gewinnt, ist immer die Summe aus der Kohlensäure, die bei der Zersetzung des Kalksteines resultirt, plus der Kohlensäure, die durch das Verbrennen des Brennmaterials hinzukommt; wird die Kohlensäure also ausgenützt, so sollte somit immer ein Ueberschuß vorhanden sein und niemals ein Kohlensäuremangel eintreten können. Fabriken, welche mit der Kohlensäure gut wirthschaften, haben auch dann keinen Mangel an Kohlensäure, wenn sie noch 300 bis 400 Ctr. Kalkstein in Meilern brennen und den auf diese Art erzeugten Kalk zum Safte zusetzen.

Sehr oft wird die Ursache eines Kohlensäuremangels darin zu suchen sein, daß die Saturationspumpe zu klein ist; in Folge dessen stellen jetzt viele Fabriken in Oesterreich neue größere auf (Diameter der Pumpe 30 Zoll und noch mehr) und werden bei demselben Kalkofen, wenn er ihnen nur genug Kalk liefert, genügend Kohlensäure haben, wie uns die Erfahrung lehrt und oft bestätigt hat.

Ueber den Steinmann'schen Kalkofen mit Gasfeuerung sind die Ansichten getheilt; manche Fabriksleiter behaupten, daß er wenig Kohlensäure liefert; wir sind aber

der Ansicht, daß in einem solchen Falle ein Fehler in der Bedienung des Ofens liegt. Es muß nicht nur das Zulegen, sondern auch das Abziehen des Kalkes aus dem Ofen unter strenger Aufsicht eines verläßlichen Menschen und mit pedantischer Regelmäßigkeit geschehen. Man zieht je nach Bedürfniß mehr oder weniger Kalk ab, so daß nur gut gebrannter Kalk aus dem Ofen abgezogen wird; es darf aber kein gebrannter Kalk im Ofen zurückbleiben, da sonst wenig Material zur Kohlensäure-Erzeugung vorhanden wäre und in Folge dessen ein Kohlensäuremangel in der Fabrik eintreten müßte.

Weiters ist es nothwendig, daß der Theer aus den Canälen immer von Zeit zu Zeit abgelassen wird, da sonst leicht eine Explosion eintreten könnte; es ist auch oft vorgekommen, daß der Theer nicht nur in die Kohlensäurepumpe, sondern auch in die weiteren Zuleitungsröhren und selbst in die Saturateure gelangt. Von besonderem Einflusse auf den Kohlensäuregehalt des Saturationsgases sind die fünf Oeffnungen, welche in der Abzugsthüre angebracht sind; werden mehrere, als eben nothwendig sind, geschlossen, so wird die Verbrennung eine unvollständige und dadurch die Theerbildung befördert; werden alle Oeffnungen aufgemacht, so wird die Kohlensäure durch die einströmende Luft verdünnt.

Aus schlechtem Kalkstein resultirt oft ein Saturationsgas, welches nur 14 bis 16 Percent Kohlensäure enthält, in Folge dessen dauert die Saturation zu lange und wird der Effect der möglichen Saftreinigung nicht erzielt. Der Unterschied zwischen einer guten oder mangelhaften Saturation macht sich besonders bei der Erzeugung von weißer Waare deutlich fühlbar. Je reiner das Saturationsgas ist, desto rascher wird der Kalk gefällt, desto größer ist die sogenannte Flächen-Attractionswirkung.

Die Generatoren werden gewöhnlich mit Braunkohle oder mit einem Gemische aus Stein- und Braunkohle beschickt.

Otto Gahlen bei Cöln erzeugt das Saturationsgas aus dem Coaks, den er bei der Gasfeuerung der Langen'schen Spodiumglühöfen erzielt; das Gas enthält 14 bis 16 Percent Kohlensäure.

In Rußland benützt man zur Saturation den Rauch von den mit Holz geheizten Dampfkesseln; die Gase werden aus dem Rauchcanal genommen und sammeln sich in eigenen, unter dem Rauchcanal angebrachten Schultbrunnen an. Das Gas enthält höchstens 11 Percent Kohlensäure. In beiden zuletzt genannten Fällen muß man den nothwendigen Aetzkalk kaufen, da man ihn nicht brennt und man dabei billiger wegkommt.

Ob man die Kohlensäure auf diese oder andere Art gewinnt, so ist doch hauptsächlich darauf zu sehen, daß man in jedem Falle so viel Kohlensäure zur Disposition hat, um die Kalkzugabe nach der Qualität der Rübe richten zu können und nicht umgekehrt nach der Menge der Kohlensäure die Kalkzugabe verringern zu müssen. So z. B. geschieht oft in manchen Fabriken, daß man statt 3 Percent, die zur Saturation des Saftes nothwendig wären, nur $2^1/_2$ Percent anwenden kann, weil man über so viel Kohlensäure nicht disponirt; wird man bei $2^1/_2$ Percent Kalk noch aufgehalten, so geht man auf 2 Percent herunter, ohne sich um die wirkliche Reinigung der Säfte zu kümmern.

Ist der Zug bei dem Jelinek'schen Kalkofen zu gering, so wird die unten erzeugte Kohlensäure in den oberen Coaksschichten auf Kohlenoxyd reducirt; das Kohlenoxyd ist für die Saturation ganz werthlos und kann sogar eine Explosion des Saturateurs hervorrufen. Das im

Saturationsgase enthaltene Kohlenoxyd entweicht aus dem Safte während des Saturirens und entzündet sich, sobald eine brennende Lampe in die Nähe gebracht wird. Die Entzündung kann gleich nach Beginn der Saturation stattfinden, wo also am meisten Kohlensäure vom Kalk absorbirt wird, demnach sehr wenig Kohlensäure entweicht und das Brennen nicht verhindert.

Das Saturationsgas von dem Steinmann'schen Kalkofen enthält 25 bis 30 Percent Kohlensäure. Statt der Saturationspumpe kann man Körting's Injector mit demselben Erfolge benützen. Im Jahre 1873—74 wurden mit diesem und gewöhnlicher Saturationspumpe vergleichende Versuche in Seelowitz gemacht. Das Resultat dieser Versuche war nach dem Berichte von Madeyski (»D. Z.« 1872) ganz befriedigend, die Saturationsdauer war in beiden Fällen die gleiche bei derselben Kalkzugabe; ebenso die Zusammensetzung des Saturationsgases (17 bis 22 Percent CO_2 in beiden Fällen). Die Vortheile bei Benützung des Injectors bestehen darin, daß dieser billiger ist als eine Saturationspumpe, daß er keine Reparaturen benöthigt und daß das Saturationsgas in den Saft nicht stoßweise, sondern ruhig und gleichmäßig hineinströmt. Das Gas wird auf 70 bis 75 Grad R. erwärmt, so daß der Saft zugleich erwärmt wird. Um den Saft aber nicht zu verdünnen, kann man den Injector zwischen zwei Laveurs anbringen, so daß das Gas schon abgekühlt in den Saft kommt.

Der Coaks, den man zum Kalkbrennen beim Jelinek'schen Kalkofen benützt, soll möglichst schwefelfrei sein, da sonst schweflige Säure entsteht, die das Saturationsgas verunreinigt und daher durch Waschen entfernt werden muß. Dasselbe gilt von der Kohle, mit der man die Generatoren des Steinmann'schen Ofens füllt. Je öfter man

das Waschwasser im Laveur wechselt, desto größer sind die Verluste an Kohlensäure, die bekanntlich im Wasser leicht löslich ist; es ist also angezeigt, zum Waschen des Saturationsgases nicht zu viel Wasser zu nehmen, sondern für eine möglichst große Berührungsfläche Sorge zu tragen.

Nach Dr. Kohlrausch (»Oe. Z.« 1878, S. 69) giebt die im Saturationsgase enthaltene schweflige Säure Anlaß zur Bildung von schwefligsauren Salzen, welche dann im weiteren Betriebe in schwefelsaure Salze übergehen.

Bei einer täglichen Verarbeitung von 1500 bis 1600 Ctr. Rüben und Anwendung von 56 Ctr. Kalk sind zur Erzeugung des letzteren circa 1680 Kilogr. Kohle und 224 Kilogr. Coaks nothwendig. Rechnet man, daß in der Steinkohle 0·9 Percent, im Coaks 0·6 Percent Schwefel enthalten sind, so findet man, daß in dem Kalkofen täglich 16·4 Kilogr. Schwefel verbrannt werden. Die durch das Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure oxydirt zu 41 Kilogr. Schwefelsäure, und diese letztere würde, wenn sie vollständig an Kalk gebunden wäre, 69·7 Kilogr. Gyps liefern, welcher dem Safte durch die Saturation täglich zugeführt wird. Obzwar diese schweflige Säure durch das Waschen des Saturationsgases theilweise entfernt wird, daher auch die gebildeten schwefelsauren Salze bedeutend reducirt werden, so gelangt doch ein Theil davon in den Saft, welcher dann bei der Filtration von der Knochenkohle absorbirt wird. Daß der Gyps ein Gift für das Spodium ist, wird einem jeden Fachmanne bekannt sein. Aus diesem Grunde ist es also angezeigt, das Saturationsgas von der schwefligen Säure zu reinigen. Zu diesem Zwecke hat Pokorny in Seelowitz einen Reinigungs-Apparat construirt; im ersten Körper wird das Saturationsgas mit kaltem Wasser gewaschen und von den mechanischen Ver-

unreinigungen gereinigt. Im zweiten Körper des Apparates bringt das Saturationsgas durch eine Schichte von Soda- oder Potasche-Lösung, wobei die schweflige Säure an das Natron (beziehungsweise an Kali) gebunden wird.

Um eine vielfache Vertheilung und Berührung des Saturationsgases mit Soda oder Potasche zu ermöglichen, werden dazu faustgroße Coaksstücke angewendet, deren Flächen mit Soda- oder Potasche-Lösung befeuchtet sind.

Nach einer gewissen Zeit muß die erschöpfte Lösung durch eine neue ersetzt werden; den Sättigungspunkt erkennt man auf folgende Weise: Man läßt aus dem Probehahn circa 200 Kubikcentimeter der Lösung in ein Becherglas laufen, filtrirt, kocht in einer Eprouvette 1 bis 2 Minuten auf, läßt abkühlen und setzt einige Tropfen Salz- oder Salpetersäure zu. Erfolgt kein Aufbrausen, so ist die Lösung erschöpft, braust hingegen die Lösung auf, so ist selbe für den weiteren Gebrauch noch tauglich.

Das Saturationsgas enthält neben Kohlensäure und schwefliger Säure auch Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und Stickstoff aus der Luft; die Kohlenwasserstoffe, sowie der Schwefelwasserstoff können bei Durchleiten des Gases im Laveur durch's Wasser theilweise entfernt werden.

Die Kohlensäure ist im Wasser leicht löslich; nach Bunsen absorbirt 1 Liter Wasser bei 16·6 Grad C. 0·9692 Gramm Kohlensäure. Nach Lippmann (»De. Z.« 1880, S. 222) invertirt eine stark comprimirte Kohlensäure wässerige Zuckerlösungen sehr leicht.

In neuerer Zeit hat T. Raffy (»Z. f. R.« 1879, S. 812, nach »Journal des fabr. de sucre« 20, Nr. 22 und 26) interessante Beobachtungen über die Saturation alkalischer Flüssigkeiten durch Kohlensäure gemacht, welche

wir hier im Auszuge anführen wollen. Er hatte das Saturationsgas durch eine alkalische Lösung gehen lassen und leitete das nicht absorbirte Gas in eine graduirte Röhre. Jeder Versuch dauerte zwei Minuten. Kannte man nun das Volumen des in zwei Minuten durch die Lösung gegangenen und auf der anderen Seite das Volumen des nicht absorbirten Gases, so ergiebt sich die Menge der absorbirten Kohlensäure und hieraus durch einfache Rechnung die Zeit, welche die Saturation desselben Gewichtes Alkali mit den verschiedenen Gemischen erforderte.

Die Resultate der Versuche hat Raffy in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die einzelnen Spalten bedeuten:

1. Percentgehalt des Saturationsgases;
2. zur Sättigung derselben Menge Basis nothwendige Zeit;
3. zu demselben Zwecke erforderliche Zeit, wie sie sich darstellen würde, wenn sie dem Säuregehalt des Gases umgekehrt proportional wäre;
4. Volumen des durch die alkalische Lösung gegangenen Gases;
5. hierin enthaltenes Säurevolumen;
6. Verlust an saurem Gase.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
90	120	—	570	513	307
77	127	140	603	464	258
61	141	177	670	409	203
45	155	240	736	331	125
39	168	276	798	311	105
35	175	308	831	291	85
34	179	317	850	289	83
24	225	450	1069	256	50
13	334	830	1586	206	

Daraus folgt:

Die wirkliche Saturationszeit ist immer geringer als die berechnete; wenn man eine Stunde braucht, um eine alkalische Lösung mit einem 30percentigen Gase zu saturiren, so braucht man weniger als zwei Stunden, um dieselbe Wirkung mit 15percentigem Gase zu erreichen.

Beim Saturiren mit einem an Kohlensäure reichen Gase wird das Ziel rasch, aber um den Preis eines starken Verlustes erreicht; bei Anwendung eines armen Gases wird zwar mehr Zeit erfordert, aber dafür geht weniger Kohlensäure verloren. Der Gasverlust wechselt mit der Höhe und der Concentration der zu durchstreichenden Flüssigkeit. Da die Menge gelösten Alkalis bei jeder Saturation mehr und mehr abnimmt, bis sie Null geworden, so folgt, daß der Verlust an Gas mehr und mehr zunehmen muß und daß die Zahlen in der Spalte 6 nur Mittelzahlen sind.

Ueber die Verschiedenheit der Kohlensäure-Absorption bei verschiedenen Temperaturen hat Raffy gleichfalls Versuche angestellt und gefunden, daß bei

	95°	82°	70°	64°	23°
die absorbirten Raumtheile Kohlensäure .	466	455	430	410	377 Kbcm.

betragen haben. Somit ist eine höhere Temperatur der Absorption günstig, und es folgt ferner, daß die Kohlensäure nicht in aufgelöster Form auf den Kalk wirken kann, da sonst das Gegentheil der Fall sein müßte, weil die Kohlensäure in heißem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Die Saturation geschieht vielmehr einfach durch Berührung der Kohlensäure mit der alkalischen Flüssigkeit, und die raschere Aufnahme bei höherer Temperatur erklärt sich einfach durch die größere Oberfläche der Gasblasen, in

Folge deren die Menge des wirkungslos durchgehenden Gases eine geringere wird.

Erwähnenswerth ist noch, daß man in neuerer Zeit zur Saturation der Säfte in der Praxis auch absolute Kohlensäure anempfohlen hat. So hat z. B. Rivnáč (»Z. f. Z.« in Böhmen 1880, S. 296) einen Apparat zur Gewinnung des auf nassem Wege erzeugten Saturationsgases construirt, welcher aus einem starken hölzernen Gefäße besteht; zur Kohlensäure-Entwickelung dient ein jedes kohlensäurereiche, billige Gestein (Kalksteinabfall) und eine dünnere billige Schwefelsäure, die als Nebenproduct im Handel zu bekommen ist. Der Kalkstein, oder ein anderes kohlensäurehaltiges Material wird mit Schwefelsäure begossen und die sich entwickelnde Kohlensäure direct in dem Laveur und von dort zu den Saturationskesseln geleitet. Zu diesem Zwecke eignet sich auch sehr gut ein eisernes Gefäß mit Manometer und statt Kalkstein Magnesit; ein Rührwerk befördert die Gasentwickelung. Diese Gaserzeugung zur Saturation im Großen ist immer sehr kostspielig und wird nur dann angewendet, wenn momentan die Kohlensäurepumpe einer kleineren Reparatur bedürftig wird, oder wenn der Kalkofen nicht genügende Quantitäten Gases liefert, was aber nicht vorkommen soll.

IV.

Die Menge und Art der Zugabe des Kalkes zur Saturation des Rohsaftes.

Was die Bestimmung der zur richtigen Scheidung der Säfte nothwendigen Menge des Kalkes anbelangt, so sind die Meinungen sehr verschieden und gehen oft in Extreme

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

über. Indem manche Zuckerfabrikanten nur in einem übermäßigen Kalkquantum die einzige Möglichkeit einer heroischen Saftreinigung sehen, meinen wieder andere Zuckertechniker, daß ein Ueberschuß des Kalkes auf die Reinigung keinen weiteren Einfluß ausüben kann, und daß er aus dem Grunde vermieden werden muß, weil der Zuckerverlust in dem großen Quantum von Saturationsschlamm unnöthigerweise vergrößert wird. So viel ist aber gewiß, daß, bis zur einer gewissen Grenze, ein Kalküberschuß eine bessere Wirkung auf die Saftreinigung zur Folge hat, vorausgesetzt, daß die Saturation rationell durchgeführt ist, und daß dieser Kalküberschuß, der nach der Qualität der Rübe sehr variabel sein kann, auch richtig bestimmt wurde. Bei der alten Scheidungsmethode war die Kalkzugabe von den Eigenschaften des Saftes abhängig; gewöhnlich verlangen aber angegriffene Rüben zur Bildung der Decke (nach welcher die Kalkzugabe sich richten muß) weniger Kalk als gesunde Rüben, und doch ist in einem solchen Falle das umgekehrte Verhältniß naturgemäß und eine Nothwendigkeit. Nach der neueren Scheidungsmethode richtet sich die Kalkzugabe nach der Qualität der Rübensäfte, ohne Rücksicht auf die Bildung der Decke, was bei den Diffusionssäften ohnedem sehr schwierig war. Säfte, welche bei Verarbeitung von gesunden Rüben mit hohem Reinheitsquotienten gewonnen werden, brauchen beiweitem nicht so viel Kalk zur Scheidung, wie solche Säfte, welche aus angegriffenen oder unreifen oder salzreichen Rüben resultiren. Eine Regel, nach welcher man die Kalkzugabe berechnen könnte, existirt nicht, doch richtet man sich in der Praxis nach dem Nichtzuckergehalte der Rübe, welche gerade verarbeitet wird, und zwar wendet man so viel Kalk in Percenten (auf die Rübe gerechnet) an, als Nichtzucker in der Rübe enthalten ist; wenn beispielsweise

die verarbeitete Rübe im Durchschnitte 3 Percent Nichtzucker enthält, so werden zur Saturation des Rohsaftes 3 Percent Kalk angewendet. Doch genügt diese Schablone nicht, da die Bestandtheile des Nichtzuckers verschieden sein können und wir uns nach der Natur derselben, sowie nach dem Verhältnisse, in welchem sie vertreten sind, richten müssen. Das Richtigste ist, man verfolgt die Wirkung einer vergrößerten Kalkzugabe; ändert sich der Reinheitsquotient nicht, so ist das Plus ohne Erfolg auf die Saftreinigung, wird aber der Reinheitsquotient des saturirten Saftes verbessert, so steigt man noch weiter mit der Kalkzugabe, bis man wieder zur Grenze kommt. Eine ganz verfehlte Idee ist es aber, nach dem Zuckergehalte der Rübe die Kalkzugabe (in Voraussetzung einer Saccharatbildung) berechnen zu wollen, da bekanntlich die zuckerreichsten Rüben gewöhnlich zugleich die reinsten sind, daher zu ihrer Reinigung nicht so viel Kalk nöthig haben wie Rüben, welche zwar an Zucker arm, aber sehr salzreich sind. Die Kalkzugabe kann entweder auf das Volumen des Saftes, wie es in Frankreich geschieht, oder auf das Gewicht der verarbeiteten Rüben, wie wir es thun wollen, gerechnet werden. Bei der älteren Scheidungsmethode hat man $^3/_4$ bis 1 Percent Kalk angewendet, bei der jetzigen Saturationsmethode ist man mit der Kalkzugabe bis zur Uebertreibung gestiegen; bei abnormalen Rüben geht man mit der Kalkzugabe bis zu 5 Percent und noch höher. Besser ist es allerdings, lieber etwas mehr als zu wenig Kalk zuzusetzen, weil in letzterem Falle der Zweck der Saturation nicht erreicht wird und der Fehler, den man dadurch begeht, nicht mehr gut gemacht werden kann.

Die Ursache, warum man oft gezwungen ist, weniger Kalk anzuwenden, als nothwendig erscheint, ist in Oesterreich eine Quelle der schlechten Arbeit überhaupt, es ist das

ein Mangel an Kohlensäure, der eine Anwendung von größerer Menge Kalk nicht zuläßt, und ist es immer ein trauriger Zustand einer Fabrik, welche die Kalkzugabe nicht nach der Qualität der Rübe, sondern nach dem zufälligen Vorrathe an Kohlensäuregas richten muß — in einer so mangelhaft eingerichteten Fabrik kann von einer rationellen Arbeit keine Rede sein. Solche Fabriken arbeiten, so lange die Rübe gesund ist, mit mittelmäßig gutem Erfolge, kommt aber eine Partie angegriffener Rüben zur Verarbeitung, so producirt sie Füllmassen, die sich nicht einmal auf Korn verkochen lassen; was das zu bedeuten hat, weiß ein Jeder, der schon eine Rendementwaare erzeugt hat.

Wenn man aus dem Reinheitsquotienten des saturirten Saftes beurtheilen will, ob die angewendete Kalkzugabe eine entsprechend große ist, so muß das Saturationsgas im Ueberschuß vorhanden sein und die Manipulation selbst richtig geführt werden. Der Reinheitsquotient muß dann ganz genau bestimmt werden, der Saccharometergrad durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, weil die Concentration des Saftes sehr gering ist und ein Fehler in der Dichtigkeitsbestimmung einen wesentlichen Einfluß auf den Quotienten hat, so daß man dadurch leicht irregeführt werden könnte.

Eine weitere Ursache, warum manchmal kleinere Mengen Kalk, als es eine ordentlich durchgeführte Saftreinigung in diesem Stadium verlangt, angewendet werden, liegt darin, daß sich mancher Fabriksleiter vor einem größeren Zuckerverluste im vermehrten Saturationsschlamme fürchtet. Diese Furcht ist jetzt, wo wir die ausgezeichneten Filterpressen mit sogenannter absoluter Auslaugung kennen, nicht mehr am Platze, und soll diese Ursache einer rationellen Arbeit nicht mehr im Wege stehen.

Pesier (»Oe. Z.« 1874, S. 769) u. A. behaupten, daß die Zugabe des Ueberschusses an Kalk unnütz ist, da derselbe nur die Menge des Schlammes vermehrt und einen Verlust durch den in ihm zurückgelassenen Saft veranlaßt. Die entsprechende Menge Kalk nach ihm ist die, welche genügt, alle basischen unauflöslichen Verbindungen zu bilden und den Saft zu sättigen, das heißt, der Saft muß so viel Alkalimetergrade anzeigen, wie ein zum Versuche mit einem Ueberschusse von Kalk geschiedener Saft.

Andere behaupten wieder, daß der Kalk eine so starke chemische Verwandtschaft zu den organischen Saftbestandtheilen besitzt, daß er sich zuerst mit diesen verbindet, und erst, wenn noch ein Ueberschuß vorhanden ist, eine Saccharatbildung eintreten kann, daß daher der überschüssige Kalk nur ein Ballast ist und nur die Verarbeitung erschwert.

Alle diese Ansichten stehen jedoch mit den praktisch erzielten Resultaten in keinem Verhältnisse, man vergißt dabei, daß auch die Flächen-Attraction auf die Saftreinigung einen Einfluß ausüben kann, wie es die allgemein angewendete große Kalkzugabe in der Praxis hinlänglich bestätigt.

Hodek (»Z. f. Z. in Böhmen«, 1872, S. 225) zählt die Vortheile eines Kalküberschusses zur Saturation in folgenden Punkten auf: »Wenn man auch bei einer bescheidenen Kalkzugabe von etwa $1^1/_2$ bis 2 Percent schon viel leichter und besser arbeitet, als nach dem älteren Scheidungsverfahren, so sind doch die Erfolge an den Säften, an der Bodenarbeit, an der geringen Menge des anzuwendenden Spodiums, an den besseren Nachproducten und an der besseren Ausbeute von ausgezeichneter und immer gesunder Waare erst bei größerer Kalkbeigabe in die Augen fallend. Allerdings ist der Saftverlust, den man durch die massen-

haften Schlammpreßlinge erleidet, ein bedeutender, allein folgerichtig müßte man da, wenn man diesen scheut, die Saturation überhaupt verwerfen; die pecuniären Vortheile steigen jedoch mit der Kalkzugabe, und zwar durch die bessere Reinigung der Säfte, also auch der Füllmasse, und durch eine qualitativ wie quantitativ bessere Ausbeute.«

Es muß aber hervorgehoben werden, daß der Kalk nur zu Reinigungszwecken angewendet wird, daß er also nach Beendigung des Reinigungs-Processes aus dem Safte wieder ausgeschieden werden muß, sonst verursacht er das Schwerkochen der Säfte, begrenzt die Wirkung des Spodiums in hohem Grade und macht dadurch überhaupt den Effect der Saturation illusorisch. Ist man also nicht im Stande, den Kalk nach der Saturation mit der gewöhnlichen Kohlensäure zu entfernen, so ist es besser, man verringert die Kalkzugabe. Das sind aber Folgen einer mangelhaften Einrichtung, welche in rationell arbeitenden Fabriken nicht vorkommen dürfen.

Ein empirisches Zeichen einer geringen Kalkzugabe ist die braune Farbe des saturirten Saftes, welche im Verlaufe der Fabrikation später noch deutlicher zum Vorschein kommt; alle Producte der Fabrikation sind in Folge dieses Fehlers sehr unrein, besonders wenn die verarbeiteten Rüben angegriffen und von geringerer Qualität waren. Bei normalen Verhältnissen und richtig bemessener Kalkzugabe soll der saturirte Saft wasserhell sein.

Man darf aber nicht glauben, daß die weiße Farbe zugleich die wirkliche Reinheit des Saftes bezeichnet; neben dem Farbstoffe, den man durch die Saturation entfernt hat, können ja viele andere Nichtzuckerbestandtheile vorhanden sein, die zwar durch die Farbe des Saftes nicht ersichtlich sind, welche aber trotzdem als Melassenbilder auftreten,

indem sie einen Theil des Zuckers an Krystallisation verhindern.

Will man sich also genau überzeugen, ob eine vergrößerte Kalkzugabe eine bessere Reinigung der Säfte wirklich verursachte, so bestimmt man den Reinheitsquotienten der Füllmasse und vergleicht ihn, unter sonst gleichen Verhältnissen, mit den Quotienten der früher mit geringeren Kalkzugaben erzeugten.

Bei der in Oesterreich üblichen raschen Arbeit ist ein Ueberschuß an Kalk schon aus dem Grunde nothwendig, weil ein Theil des Kalkes, ehe er noch zur Wirkung kommt, durch die Kohlensäure schon gefällt wird.

Ein Nachtheil der vergrößerten Kalkzugabe ist der Umstand, daß man mit dem Kalke zugleich auch verschiedene schädliche Stoffe, wie Alkalien, Gyps u. s. w., in den Saft bringt; dasselbe gilt vom Wasser, wenn dieses hart ist und zur Kalkmilchbereitung verwendet wird.

Die ganze Kalkzugabe kann entweder auf einmal oder portionsweise dem Safte zugesetzt werden; der erste Modus ist vorzuziehen, wenn nur genügend Kohlensäure vorhanden ist.

Zur ersten Saturation werden 2 bis 5 Percent, bei der zweiten Saturation $^1/_2$ bis 2 Percent Kalk angewendet.

Der Zusatz von Kalk zum Rohsafte in ungelöschtem Zustande.

Schon in den Jahren 1863 und 1864 hat Robert in Seelowitz den trockenen Kalk zum Scheiden der Säfte angewendet. Der trockene Kalk wird dem Rohsafte auf folgende Art zugesetzt: Eine abgewogene Menge des ungelöschten

Kalkes wird in einen Drahtkorb gebracht, welcher auf einer Rolle hängt, und in den Saft abwechselnd eingetaucht und wieder aufgezogen, bis der Kalk gelöscht und vertheilt wird. Der größte Vortheil dieser Methode der Kalkzugabe ist die Dampf-, resp. Kohlenersparung, da man zum Löschen des Kalkes kein Wasser anzuwenden braucht. Nach Schaer (»Z. f. R.« 1874, Februar-Heft) geben 100 Gramm frischgebrannten Kalkes mit 500 Gramm Wasser zusammen 600 Gramm Kalkmilch von 18 Grad B., mithin das Verhältniß von 16·6 Percent Kalk zu 83·4 Percent Wasser. Bei einer Anwendung von 3 Percent Kalk auf Rüben gerechnet, ergiebt dieses Verhältniß eine Zufuhr von 15 Percent Wasser, das ist für eine Verarbeitung von 200.000 Ctr. Rüben eine Quantität von 3,000.000 Pfund Wasser, welches bei der Annahme, daß 5 Pfund Wasser 1 Pfund Steinkohlen zu ihrer Verdampfung erfordern, einen Aufwand von 600.000 Pfund Steinkohlen bedingt, die man hier also in einer Campagne erspart.

Die Uebelstände, welche dieser Methode des Kalkzusatzes vorgeworfen werden, lassen sich in folgenden Punkten zusammenstellen:

1. Beim Löschen des trockenen Kalkes im Safte wird, wenn man nicht sehr große Aufmerksamkeit der Scheidung zuwendet, durch die freigewordene Wärme der Zucker theilweise zersetzt, »caramelisirt«.

2. Ist der Kalk nicht von besonders guter Qualität, so löschen einzelne Stücke im Safte sehr langsam; ungelöschte kleine Stücke, sowie der Sand setzen sich dann auf den Boden des Saturateurs ab und gelangen hierauf bis in die Filterpressen, wobei die Hähne und Ventile beschädigt werden; ungelöschte Stückchen werden in der Filterpresse von dem unter Druck durchströmenden Safte gelöst, wodurch die

Alkalinität des saturirten Saftes um 0·04 bis 0·05 Percent erhöht wird.

3. Man weiß nicht, wie viel Kalk man nach dieser Methode eigentlich dem Safte zusetzen soll, da wir keinen Maßstab haben und nicht wissen, ob der Kalk gut oder schlecht gebrannt ist, so daß wir unbewußt ebensogut 100 Pfund ungebrannten, als 100 Pfund gebrannten Kalkes hineingeben können.

4. Es ist sehr schwer, das Locale, wo die Saturation situirt ist, rein zu halten, das lästige Stauben verbreitet sich in der ganzen Umgebung, wodurch die Gesundheit der mit dem Saturiren vertrauten Arbeiter, sowie der betreffenden, den Betrieb leitenden Beamten, welche dieser Station ihre volle Aufmerksamkeit widmen müssen, sehr leidet.

Wir wollen im Folgenden diese Vorwürfe, der Reihenfolge nach, zu entkräftigen versuchen.

Was das Caramelisiren des Zuckers beim Löschen des trockenen Kalkes im Safte anbelangt, so hat Bittmann (»Die deutsche Zuckerindustrie« 1878, Nr. 39) verschiedene Versuche gemacht, um zu beweisen, daß ein Caramelisiren des Zuckers bei diesen Umständen eine Unmöglichkeit ist. Zur Ueberführung von Zucker in Caramel ist bekanntlich eine Erhitzung von 190 bis 220 Grad C. erforderlich; wird gebrannter Kalk mit etwa der stöchiometrischen Menge Wasser übergossen, so erhitzt er sich auf 150 Grad C., welche Temperatur zur Caramelbildung nicht genügt. Umsomehr kann von einem Caramelisiren des Zuckers beim Löschen des Kalkes im Saturateur die Rede sein, weil die Temperatur auf die umliegenden Schichten rasch abgegeben wird. Man kann sich überzeugen, daß selbst in nächster Nähe des Kalkkorbes die Temperatur-Erhöhung höchstens 2 bis 5 Grad C. beträgt. Dagegen läßt sich einwenden, daß die Temperatur

beim langsamen Bespritzen des frisch gebrannten Kalkes bis auf 195 Grad C. steigt, wie von Kundrat (»Z. f. Z. in Böhmen« 1879, S. 423) constatirt wurde, und bei welcher Temperatur ein Caramelisiren des Zuckers schon möglich wäre. Nach Bittmann könnte man den Kalk auch in kleinen Bottichen gerade so wie mit Wasser löschen, und doch wird das Löschen des Kalkes mit Saft entschieden als schädlich verworfen.

Bittmann behauptet weiter, es war ihm unmöglich, eine Caramelbildung zu constatiren, obzwar er Versuche mit Rohsaft, Dünnsaft, Dicksaft, Melasse und reiner Raffinadlösung angestellt hat; nicht einmal bei Scheibler's Elution, wo nach der Vorschrift von Seyferth die Melasse mit trockenem Kalk in engste Berührung gelangt, findet nach ihm kein Caramelisiren des Zuckers statt, was wirklich bemerkenswerth ist, da, nach Dr. Drevermann (»Oe. Z.« 1878, Juli-Heft) bei dieser Operation die Temperatur oft bis zur Entzündung der Masse steigen soll. Von mancher Seite wurde auf die Färbung des mit trockenem Kalk geschiedenen Saftes aufmerksam gemacht, Bittmann dagegen behauptet, daß er mit dem Stammer'schen Farbenmesser keinen Unterschied finden konnte, obschon er mit gewöhnlicher Kalkmilch oder mit gebranntem, ungelöschtem Kalke die Säfte geschieden hat.

Was das langsame und unvollständige Löschen des Kalkes im Rohsafte anbelangt, so hat Ehrenstein (»Z. f. R.« 1879, Januar-Heft), der eine langjährige Erfahrung in diesem speciellen Falle besitzt, gefunden, daß bei stürmischem Aufbrausen nicht die nöthigen Saftmengen in die unteren Kalkpartien eindringen können, um allen Kalk in Kalkhydrat zu verwandeln. Der Kalk setzt sich in den Löschkörben zu Boden und wird trotz fleißigen Rührens rasch

hart, dabei entwickelt sich in den festen Kalkablagerungen eine hohe Wärme, die mit kleinen Explosionen und obligatem Spritzen und Verbrennen begleitet ist. Beim Herausnehmen der gelochten Löschkörbe hat Ehrenstein gefunden, daß der untere Kalksatz sich in gelblich braunes Pulver aufgelöst hat mit einem deutlichen Geruch nach Caramel. Da nach Bittmann von einer Caramelbildung hier nicht die Rede sein kann, erstreckt sich die Zersetzung, welche durch Auftreten übelriechender Gase gekennzeichnet wird, auf einen Theil der Nichtzuckerbestandtheile und läßt den Zucker vollständig intact. Auch Dr. Dehne hat eine Zersetzung der Eiweißstoffe beim Löschen des trockenen Kalkes im Safte, aber keine Caramelbildung constatirt. Da dieser Nachtheil nur in Folge des mangelhaften und schwierigen Umrührens des Kalkes im Löschkorbe entstehen kann, so hat Ehrenstein einen Trockenkalk-Löschapparat construirt; derselbe besteht aus einer schräg gestellten Centrifugaltrommel, welche mit Kalk gefüllt und im Safte fortwährend gedreht wird, so daß der Kalk vollständig gelöscht und die Wärme in der ganzen Masse vertheilt wird.

Auch die Erhöhung der Alkalinität des saturirten Saftes wurde von anderen Fabrikanten, welche mit trockenem Kalk arbeiten, nicht beobachtet, und entfällt übrigens beim vollständigen Löschen des Kalkes, wie es bei Anwendung des Löschapparates von Ehrenstein möglich ist, vollkommen.

Die Beschädigung der Hähne und Ventile durch Sand u. s. w. läßt sich dadurch umgehen, daß man in den Saturateurs unten feine Siebe anbringt, wodurch die mechanischen Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Da man schlecht gebrannten Kalk nicht anwenden soll, so kann die Kalkzugabe wenigstens gerade so bestimmt als

richtig angenommen werden, wie bei einer concentirteren Kalkmilch, wo die Beaumé-Wage oft in jeder Position stehen bleibt und um einige Percente mehr oder weniger zeigt.

Die Wärme befördert das Löschen des Kalkes im Safte. Läßt man den Kalk im Safte liegen, so geht das Löschen sehr langsam vor sich, es bildet sich nämlich nach Bittmann eine breiartige Kruste von coagulirten Eiweißstoffen, oder von schleimigem dreibasischen Saccharate.

Der Saturationsschlamm nimmt bei der Anwendung von trockenem Kalk ein geringeres Volumen ein als bei Anwendung von Kalkmilch. Bittmann hat den Schlamm beider Methoden wiederholt in graduirten Röhren absetzen lassen; der der »trockenen« Scheidung nahm beispielsweise das Volumen von 90 Kubikcentimeter ein, derjenige der »nassen« von 125 Kubikcentimeter; die Gewichte waren aber vollständig gleich in beiden Fällen.

Der Vortheil, daß man bei der Kalkbereitung nach der alten Art durch Abwässern und Decantiren der Kalkmilch die Alkalien größtentheils entfernen konnte, entfällt hier selbstverständlich.

Nach der Analyse von Dr. Frühling und Schulz hat ein von ihnen untersuchter Kalk 0·07 Percent Alkalien gehabt; wenn von den gefundenen 0·07 Percent circa 0·03 auf Rechnung des Kali kommen, so macht dies bei 3 Percent Kalkzugabe 0·0009 Percent Kali, welche dem Safte zugeführt werden, was sehr unbedeutend ist.

Da nach den Versuchen von Galis schon 0·05 Percent Caramel in einer wässerigen Lösung eine Färbung von der Intensität einer Melasse hervorruft, so ist im ärgsten Falle, wenn nämlich bei Anwendung von trockenem Kalk ein Fehler durch Unvorsichtigkeit der Arbeiter gemacht wird,

die Menge des zersetzten Zuckers (wenn eine Caramelbildung überhaupt für möglich gehalten wird) ganz unbedeutend.

Andere Nachtheile lassen sich leicht umgehen, so daß der Anwendung des trockenen Kalkes zur Saturation nichts im Wege steht.

Benützung der Aussüßwasser zur Kalkbereitung.

Haben wir für Aussüßwässer der Spodium-Filtration keine Anwendung (werden sie nicht nach Suchomel in Diffusionsbatterien gedrückt oder zum Auslaugen des Saturationsschlammes nach dem Verfahren von Volter oder anders benützt), so ist die Ersparung an Brennmaterial durch die Zugabe von trockenem Kalk eine Illusion, da wir sie entweder separat oder mit dem Dünnsafte zusammen verdampfen müssen. Die Aussüßwasser eignen sich sehr gut zur Kalkbereitung, nur muß zuerst der Kalk mit Wasser gelöscht werden, um nach der allgemeinen Anschauung der Caramelbildung auszuweichen. Auch darf man die Aussüßwasser längere Zeit, ohne etwas Kalk zuzusetzen, nicht stehen lassen, sonst wird der Zucker durch Einwirkung von organisirten Fermenten, deren Sporen in der Luft schweben, rasch invertirt; die nach der Kalkzugabe aus dem Invertzucker entstehenden apoglucinsauren Salze färben dann den Saft.

Die Ersparung an Brennmaterial durch Anwendung von Absüßwasser statt Wasser zur Kalkbereitung läßt sich nach Pleskot (»Z. f. Z. in Böhmen« 1879, S. 11) auf folgende Weise ausrechnen:

In 1 Hektoliter Diffusionsraum (mit 48 Kilogramm Rüben gefüllt) resultiren aus 100 Kilogramm Rüben, bei

FREESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

einem Saftabzug von 75 Percent (auf Volumen berechnet) circa 156 Liter Diffusionssaft von 8 Grad Blg. = 1·032 Dichtigkeit = 161 Kilogramm Saft.

Wenn wir annehmen, daß der Saft bei der Saturation, Schlammfilter- und Spodium-Filtration auf 7 Grad Blg. verdünnt wird, so bekommen wir $161 \times {}^{8}/_{7} = 184$ Kilogramm Dünnsaft von 7 Grad Blg. Wenn wir diesen Dünnsaft auf 20 Grad Bé. = 36·5 Grad Blg. eindampfen, so resultiren: $184 = \frac{7}{36{\cdot}5} = 35{\cdot}28$ Kilogramm Dicksaft, so daß wir dadurch 184—35·28 = 148·72 Kilogramm Wasser im Robert'schen Apparate verdampft haben. Zu dieser Verdampfung wurden (Double-Effect) 50 Percent Dampf verbraucht, in dem angeführten Falle also 74·36 Kilogramm Dampf. Aus den 35·28 Kilogramm Dicksaft bekommt man $35{\cdot}28 \times \frac{36{\cdot}5}{93} = 13{\cdot}84$ Kilogramm Füllmasse mit 7 Percent Wasser; es wurde also wieder 35·28—13·84 = 21·44 Kilogramm Wasser im Vacuum verdampft; das macht bei 100 Percent Dampfverbrauch: 21·44 Kilogramm Dampf. Im Ganzen hat man also bei Verarbeitung von 100 Kilogramm Rüben bis zur Füllmasse:

148·72 Kilogramm,
21·44 »

170·16 Kilogramm Wasser verdampfen müssen, wozu:

74·36 Kilogramm,
21·44 »

95·80 Kilogramm Dampf verbraucht wurden. Um 100 Kilogramm Wasser aus dem Safte bis zur Füllmasse zu verdampfen, ist also nothwendig:

170·16 : 95·8 = 100 : x, x = 56·29 Kilogramm Dampf.

100 Kilogramm verdampftes Wasser entsprechen:

$$170{\cdot}16 : 100 = 100 : x,$$

$x = 58{\cdot}76$ Kilogramm verarbeiteter Rübe.

100 Liter Kalkmilch von 20 Grad B. enthalten nach Mategczek: 121·17 Kilogramm Wasser,

22·43 » Kalk,

und wiegen: 143·60 Kilogramm.

Bei einer Kalkzugabe von 3 Percent braucht man auf 100 Kilogramm verarbeiteter Rüben 13·37 Liter = 19·2 Kilogramm dieser Kalkmilch, worin sich 16·2 Kilogramm Wasser befinden. Da man nach der früheren Berechnung zur Verdampfung von 100 Kilogramm Wasser 56·29 Kilogramm Dampf benöthigt, sind zur Verdampfung dieses in der Kalkmilch enthaltenen Quantums Wasser 9·12 Kilogramm Dampf nothwendig. Wenn wir zur Kalkbereitung statt Wasser Ausfüßwasser verwenden, so entfällt der oben berechnete Dampfverbrauch. Bei der täglichen Verarbeitung von 1800 Ctr. Rüben macht dies circa 291 Ctr. Wasser, entsprechend 164 Ctr. Dampf; wenn wir rechnen, daß 1 Kilogramm Steinkohle 6 Kilogramm Wasser verdampft, so repräsentirt das eine Ersparung von 27·33 Ctr. Kohle täglich.

Ist die Verdampffläche, wie es an manchen Orten in Oesterreich der Fall, unzureichend, so gewinnt man, wenn man die Spodium-Ausfüßwasser zur Kalkbereitung verwendet, an Verdampffläche, so daß man um ein gewisses Quantum Rüben mehr verarbeiten kann.

Da nach den früheren Berechnungen 100 Kilogramm verdampften Wassers während der Fabrikation bis zur Füllmasse 58·76 Kilogramm verarbeiteter Rüben entspricht, so macht das bei Anwendung von 3 Percent Kalk in Form einer 20 Grad B. Kalkmilch, worin täglich 291 Ctr. Wasser

enthalten sind: 171 Ctr. Rüben, welche man mehr verarbeiten kann, wenn man sonst durch ungenügende Verdampffläche mit der Verarbeitung aufgehalten wäre.

Da man aber den Kalk mit Aussüßwasser nicht löschen will, sondern mit Wasser, so ist die Ersparung an Kohle doch etwas kleiner als bei »trockener« Scheidung mit ungelöschtem Kalk.

Zum Löschen des Kalkes sind, wie ich im Großen constatirt habe, circa 70 Percent Wasser (auf Aetzkalk berechnet) nothwendig; dadurch werden die oben angeführten Zahlen in folgender Art reducirt:

Bei einer täglichen Verarbeitung von 1800 Ctr. Rüben und einer Kalkzugabe von 3 Percent Kalk in Form von 20 Grad B. Kalkmilch wären 253·8 Ctr. Wasser zu verdampfen; dazu wären 143 Ctr. Dampf oder 23·8 Ctr. Kohlen täglich nothwendig, die man also bei Anwendung von Spodium-Aussüßwasser zur Kalkbereitung ersparen könnte. Ist man früher bei der Verarbeitung wegen Mangels an Platz aufgehalten worden (wie es leider in vielen Fabriken Oesterreichs zu oft anzutreffen ist), so kann man jetzt um 149 Ctr. Rüben täglich mehr verarbeiten.

Haben wir für die Aussüßwasser der Filtration eine andere Verwendung, so können wir zur Kalkbereitung den Rohsaft benützen. Es geschieht am besten nach unserer Art,*) indem man eine, für einen Saturationskessel bestimmte Menge Kalk abwiegt und mit so viel Wasser in einem kleinen Bottich begießt, daß Kalkhydrat entsteht; dann wird zu dem kalten Kalkhydrat so viel Rohsaft zugelassen, daß eine Kalkmilch entsteht, welche man dem Safte zusetzt. Es ist also nothwendig, daß man so viel kleine Bottiche (2 bis

*) »Listy chemické« III., Nr. 4.

3 Hektoliter Inhalt) hat, damit das Kalkhydrat Zeit hat, kalt zu werden; dann geht hier die Arbeit in gleichem Schritte mit der Diffusion.

Der Kalk in Form eines Kalksaccharats.

Bei der Begründung des Elutions-Verfahrens wurde Scheibler durch den Gedanken geleitet, den zur Saturation des Rübensaftes nothwendigen Kalk durch ein gereinigtes Melassensaccharat zu substituiren, um durch diesen Kreislauf-Proceß allen in der Rübe befindlichen krystallisationsfähigen Zucker zu gewinnen; gleichzeitig würde man die abgeschiedenen werthvollen Mineralstoffe dem Boden wiedergeben können.

Ueber die nothwendigen Eigenschaften, die ein zu dem erwähnten Zwecke angewendetes Kalksaccharat haben soll, äußert sich Dr. Stammer (»Die deutsche Zucker-Industrie« 1877, Nr. 51) folgendermaßen: »Meiner Ansicht nach eignet sich ein Zuckerkalk nicht zur Scheidung, der nicht fast chemisch rein ist, da er sonst gerade solche Stoffe in den Saft hineinbringt, welche von der Melasse herrühren, die also allen gewöhnlichen Reinigungsmitteln widerstanden haben.«

Um ein gewisses, zur Saturation des Rübensaftes nothwendiges Quantum Kalk durch ein Kalksaccharat zu substituiren, muß man, um das Aequivalent auszurechnen, seine Alkalinität bestimmen. Kalk, welcher an organischen Säuren gebunden oder als kohlensaures Salz im Saccharat vorhanden ist, entbehrt die Eigenschaften eines freien Kalkes. Das deutsche Saccharat (Scheibler-Seyferth'sches Elutions-Verfahren) weist nach Mategczek (»Zeitschrift

für Zucker-Industrie in Böhmen« 1878, S. 55) 11 Percent, das französische (Procede Manoury) 12·2 Percent Alkalinität (auf Kalk bezogen) aus; um also 3 Percent Kalk zu substituiren, müßte man 27·3 Percent deutschen oder 24·6 Percent französischen Zuckerkalk anwenden. Da im deutschen Saccharat 6 Percent, im französischen aber nur 3·3 Percent Zucker enthalten sind, so ist es einleuchtend, daß man mit Elution mehr Melasse verarbeiten kann, als nach dem Verfahren von Manoury; nebstdem ist das Verhältniß der mineralischen Stoffe zu den organischen bei dem deutschen Saccharat günstiger als bei dem französischen. Nach Mategczek ist dieses Verhältniß im Kalksaccharat ein ganz anderes als in der ursprünglichen Melasse; auf 1 Theil Kalk kommen nämlich in der Melasse circa 3 Theile organische Stoffe, im deutschen Kalksaccharat dagegen 8·8 Theile, im französischen sogar 14·1 Theile. Diese Veränderung rufen die Wirkung des Kalkes auf die Melasse und das Waschen des fertigen Saccharats mit Alkohol hervor. Bei Anwendung des Kalksaccharats zur Saturation wurde eine gewisse Einhäufung der organischen, durch die Saturation nicht zersetzten Kalksalze in Fabrikations-Producten oftmal beanständet. Dr. Bodenbender behauptet dagegen, daß man diese organischen Kalksalze durch eine kräftige Saturation größtentheils ausfällen kann; ob hier die Flächen-Attraction oder das durch Zersetzung aus den stickstoffhaltigen Substanzen entstandene Ammoniak in Verbindung mit Kohlensäure oder beide Agentien zugleich einwirken, bleibt dahingestellt.

Die größte Menge des Kalksaccharats, welche man bis jetzt zum Scheiden der Säfte verarbeitet hat, beträgt nach Bodenbender 5 bis 6 Percent auf ursprüngliche Melasse gerechnet, ohne bei der directen Rübenverarbeitung

aufgehalten zu werden. Das Saccharat wird bei einer Concentration von 52 bis 56 Grad Blg. zum Rohsaft zugesetzt und stark aussaturirt. Das dreibasische Saccharat wird im Safte auf das einbasische reducirt und als solches gelöst. Aus der Leichtlöslichkeit des Kalksaccharats im Safte erklärt man sich seine noch energischere Wirkung, als die des Kalkes selbst. Nun muß aber der Saft sehr vollständig aussaturirt werden, sonst treten schweres Kochen im Vacuum, die Unmöglichkeit, das Korn vollständig auszubilden, u. s. w. gleich ein. Nach Dr. Bodenbender sind die löslichen Kalksalze nicht die Ursache dieser Erscheinung, sondern die Kalksaccharate oder die basischen Kalksalze, die auf Schlangen Kalkcarbonat abscheiden. In solchen abnormalen Fällen empfiehlt sich die Saturation des Dicksaftes, wodurch die Ursache des Schwerkochens der Säfte aufgehoben wird.

Nach der Analyse von Mategczek (»Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen«, II. Band) enthielte ein nach der Elutionsmethode erzeugtes Kalksaccharat:

59·54	Percent	Wasser,
22·06	»	Zucker,
4·92	»	organische Stoffe,
13·48	»	Reinasche; darin:
100·00	Percent;	
0·11	Percent	Eisenoxyd + Thonerde,
12·25	»	Kalk,
0·20	»	Magnesia,
0·12	»	Kohlensäure,
0·08	»	Schwefelsäure,
—	»	Phosphorsäure (b. Eisen u. Thonerde inbegriffen),
0·66	»	Alkalien frei von CO_2,
0·02	»	Kieselsäure und Sand.

Kalksaccharat nach der Methode von Manoury:

61·68	Percent	Wasser,
13·40	»	Zucker,
6·10	»	organische Stoffe,
18·82	»	Reinasche, darin:
100·00	Perc.	
	0·62 Percent	Eisenoxyd + Thonerde,
	15·24 »	Kalk,
	0·09 »	Magnesia,
	2·10 »	Kohlensäure,
	0·15 »	Schwefelsäure,
	— »	Phosphorsäure (wie oben),
	0·52 »	Alkalien CO_2 frei,
	0·04 »	Kieselsäure und Sand.

Nach der Analyse von Bergauer (»Organ des C. V. für Rübenzucker-Industrie in Oesterr.-Ungarn« 1879, S. 403) enthielt ein nach dem Substitutions-Verfahren erzeugtes Kalksaccharat:

72·700	Percent	Wasser,
1·370	»	gebundenes Wasser,
1·380	»	vorhandenen kohlensauren Kalk,
0·190	»	Sand,
8·670	»	Kalk durch CO_2 fällbar,
13·240	»	Zucker,
0·317	»	Kalk an organische Säuren gebunden,
0·367	»	Asche CO_2 frei,
1·766	»	fremde organische Stoffe.
100·000	Percent.	

Reinheits-Quotient 84·40.

V.

Die Wirkung des Kalkes auf einzelne Bestandtheile des Rübensaftes.

Der im Rübensafte enthaltene Rohrzucker geht mit Kalk, je nach den obwaltenden Concentrations- und Temperatur-Verhältnissen, verschiedene Verbindungen ein, welche Kalksaccharate heißen; einige unter ihnen zeichnen sich durch eine große Beständigkeit aus und sind im Wasser und Alkohol nicht löslich. Diese Eigenschaften der Kalksaccharate dienen als Basis verschiedener Zuckergewinnungs-Methoden aus Melasse, wie z. B. Scheibler-Seyfferth's Elution, Procède Manoury, Substitutions-Verfahren u. s. w.

In der Literatur finden sich Angaben über sechs Arten Zuckerkalk (siehe »Der Zucker.« Eine Monographie von Lippmann, S. 31):

1. Einbasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO
2. Anderthalb-basisch. Saccharat $(C_{12}H_{22}O_{11})_2, 3CaO$
3. Zweibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2 CaO
4. Dreibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 3 CaO

(Peligot (»Ct. rds.« 59, S. 980).)

5. Sechsbasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 6 CaO (Horsin-Deon). (»Chem. Centralbl.« 1872, Nr. 34.)
6. Halbzuckerkalk $C_{12}H_{22}O_{11}$. 2 CaO (Boivin und Loiseau). (»Ct. rds.« 59, S. 1073.)

Das einbasische Kalksaccharat bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Vermischen äquivalenter Mengen Zucker und Kalk; es bildet mit Alkohol gefällt und gereinigt eine weiße, harzige Masse. Das einbasische Kalksaccharat

löst sich in kaltem Wasser, gerinnt bei langsamem Erhitzen, löst sich beim Erkalten wieder auf und scheidet beim Kochen das dreibasische Saccharat aus, während freier Zucker in Lösung geht. Nach Horsin-Deon tritt aber dieser Vorgang nur unter ganz bestimmten Verhältnissen ein; es muß nämlich die Zuckerkalklösung entweder sehr concentrirt oder sehr verdünnt sein, da bei mittlerer Dichte von etwa 10 bis 12 Grad B. das dreibasische Kalksaccharat gelöst bleibt. Das dreibasische Saccharat, welches beim Kochen einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung entsteht, bildet compacte, weiße Flocken, die nach kurzer Zeit eine körnige Structur annehmen; es ist leicht löslich in Zuckerwasser bei Temperaturen unter 45 Grad R., aber in 100 Theilen kaltem und 200 Theilen heißem Wasser und äußerst beständig. Bei Siedehitze ist das dreibasische Kalksaccharat vollkommen unlöslich.

Da nur diese angeführten Kalksaccharate für die Praxis von Wichtigkeit sind, so werden wir uns mit den Eigenschaften und Entstehungs-Bedingungen der anderen Kalksaccharate nicht weiter beschäftigen.

Allgemein behauptet man, daß diese Saccharatbildung auch bei dem Processe der Scheidung, nach dem Zusetzen des Kalkes zum Safte stattfindet; dagegen bestreitet Pesier die allgemein angenommene Bildung — bei 35 Grad C. oder darüber — eines Zuckerkalkes auf Grund von Pelizot'schem Versuche vom Jahre 1851. Pesier (»Oe. Z.« 1874, S. 769, aus »La sucrerie indigène«) ist durch Versuche zu dem Resultate gekommen, daß der Kalk sich nicht mit dem Zucker verbindet, sobald er dem Safte bei einer höheren Temperatur als 35 Grad C. zugefügt wird, umsoweniger also bei 50 Grad und 60 Grad, bei welchem Grade er gewöhnlich erst zugesetzt wird. Das Quantum Kalk, welches

der Alkalimeter in den klaren Scheidesäften gewöhnlich anzeigt, ist ungefähr dasselbe, wie es dem mit Kalk gesättigten reinen Wasser entspricht; es beträgt nicht den zehnten Theil des Kalkes, welcher einbasischen Zuckerkalk bilden würde. Pesier führt folgenden Beweis für diese Behauptung: Gute Scheidesäfte titriren gewöhnlich 12 Grad unserer auf $^1/_4$ gestellten Probeflüssigkeit; von diesen 12 Grad kommen 4 auf die auflöslichen Alkalien (Kali und Natron), so daß nur 8 Grad für den Kalk bleiben. Jeder dieser Grade entspricht 14·28 Gramm Kalk per Hektoliter, die 8 Grad zeigen also 114·24 Gramm Kalk in 1 Hektoliter Saft an. Da nun die niederste Zuckerkalkbildung, der einfache Zuckerkalk, auf 100 Kilogramm Zucker 16·370 Kilogramm Kalk enthält, so müßte der Saft mit 105 Grad (Densimeter), welcher 10 Kilogramm Zucker enthält, 1·630 Kilogramm Kalk enthalten, während nur 114·24 Gramm darin sind.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu stellen, hat Lamy (»Oe. Z.« 1876, S. 783, aus »La sucrerie indigène« 11, Nr. 19) einige Versuche angestellt, und zwar bestimmte er zunächst die Löslichkeit des Kalkes im reinen Wasser und dann diejenige in einer reinen Zehntel-Zuckerlösung bis 30, 50, 60, 70 und 100 Grad, unter der Annahme, daß derselben, wie bei der praktischen Scheidung, ähnlich reiche Säfte 1 oder 2 Percent Kalk zugesetzt werden. Der gelöschte Kalk und die Zuckerlösungen wurden bei der bezeichneten Temperatur gemischt, blieben drei Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen, dann wurde dieselbe Kalkmenge bei 50, 60, 70 Grad zugesetzt und die Temperatur, wie bei der gewöhnlichen Scheidung, allmälich auf 100 Grad erhöht. Endlich wurde in der rasch bei 100 Grad filtrirten Lösung der gelöschte Kalk bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Löslichkeits-Verhältnisse des Kalkes in Zehntel-Zuckerlösungen, bei Anwendung von 2 Gramm Kalk auf 100 Grad Lösung (Lamy).

Temperatur Celsius	Gelöster Kalk in 10.000 Gramm der Zuckerlösung	Gelöster Kalk in 10.000 Gramm reinem Wasser	Unterschied, d. h. an Zucker gebundener Kalk	Kalkmenge, welche für einbasischen Zuckergehalt nothwendig ist	Ueberschuss des Kalkes für Zuckerkalk über den an Zucker gebundenen
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm
100	15·5	6	9·5	149	+ 139·5
70	23	7·9	15·1	149	+ 133·9
50	53	9·6	43·4	149	+ 105·6
30	120	11·7	118·3	149	+ 80·7
15*)	215	13	202	149	— 53
0	250	14	236	149	— 87
50—100	18·5	5·8	12·7	149	+ 136·3
60—100	17	5·8	11·2	149	+ 137·8
70—100	16	5·8	10·2	149	+ 138·8

Hieraus zieht Lamy folgende Schlüsse:

1. Die in der Zuckerlösung aufgelöste Menge Kalk nimmt mit fallender Temperatur zu wie bei reinem Wasser. Nimmt man nur 1 Percent Kalk, so sind die Mengen etwas niedriger als bei 20 Percent, und zwar ist der Unterschied um so geringer, je höher die Temperatur ist.

2. Wenn man von der in der Zuckerlösung gelösten Menge (2. Spalte) die in reinem Wasser bei gleicher Temperatur gelöste (3. Spalte) abzieht, so erhält man Zahlen, welche die Menge darstellen, die vom Zucker allein in Beschlag

*) Die Zahlen für 15 Grad und Null Grad wurden erhalten durch Saturiren der Zuckerlösungen mit einem sehr großen Kalküberschusse.

genommen wird. Man findet aber, daß diese Zahlen mit der Temperatur wechseln, und dann, daß sie viel höher sind als diejenigen, welche die Löslichkeit des Kalkes in reinem Wasser darstellen.

3. Vergleicht man diese Zahlen (4. Spalte) mit denjenigen, welche die Kalkmenge ausdrücken (5. Spalte), die gelöst sein müßten, um einbasischen Zuckerkalk zu bilden, so findet man, daß sie niedriger sind, und zwar umsomehr, als die Temperatur sich über 30 Grad erhebt. Bei 100 Grad ist sie sogar niedriger als $^1/_{15}$ der zur Bildung des Zuckerkalkes nothwendigen Mengen, und zwar ist dies der Fall, trotz der dreistündigen Dauer der Berührung von Zuckerlösung und Kalk.

Trotzdem möglichst gleiche Verhältnisse zur Anwendung kamen, sieht man doch, daß die Zuckerlösung bei 100 Grad mehr oder weniger Kalk enthält, je nachdem die Temperatur beim Zusetzen des Kalkes niedriger oder höher war.

4. Die von den Zehntel-Zuckerlösungen aufgenommene Kalkmenge kann durch Temperatur-Erniedrigung so groß werden, daß sie bei 6 Grad z. B. um mehr als 50 Percent größer ist, als die zum einbasischen Zuckerkalke nothwendige.

Kurz, bei reinen Zuckerlösungen ist die verbundene Kalkmenge größer als die bei gleicher Temperatur im Wasser lösliche (selbst bei 100 Grad), aber sie ist noch viel geringer, als die zur Bildung von Zuckerkalk bei ähnlichen Temperaturen zwischen 30 und 70 Grad erforderliche.

So weit Lamy; Stohmann dagegen behauptet, daß bei einer Kalkzugabe von $2^1/_2$ bis 3 Percent nicht nur der ganze im Safte enthaltene Zucker in Kalksaccharat verwandelt wird, sondern daß noch ein Ueberschuß von freiem Kalk verbleibt. Das Kalksaccharat kann man lange Zeit in Zuckerlösung kochen, ohne daß es zersetzt wird; freie Säuren,

sowie saure Salze und solche, welche mit Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, zersetzen es sehr leicht, wobei der Zucker frei wird, eventuell eine neue Verbindung durch Wahlverwandtschaft entsteht. Nach Stohmann geht diese Reaction gleich nach dem Zusetzen des Kalkes zum Safte so rasch vor sich, daß man sie gar nicht bemerkt; in dem Momente, als der Kalk gelöst wird und Kalksaccharat entsteht, wird dieses schon wieder zersetzt. Der dadurch ausgeschiedene Zucker verbindet sich wieder mit dem noch vorhandenen Kalk, so daß beim Kalküberschusse ein Theil des Zuckers als Kalksaccharat im Safte gelöst bleibt. Auf diese Weise werden die sauren Salze, welche im Rübensafte fast immer vorkommen, durch Kalk neutralisirt, indem sie vorerst das Kalksaccharat zersetzt haben. Weiter entstehen durch Einwirkung des Kalksaccharats auf alkalische Salze: Alkalisaccharat und ein Kalksalz; z. B. saures oxalsaures Kali giebt mit Kalksaccharat in Folge der Wahlverwandtschaft neutralen oxalsauren Kalk und Kalisaccharat.

Nach Prof. Gunning (»Oe. Z.« 1878, S. 356) ist das Kaliumsaccharat ($C_{12}H_{31}KO_{11}$) eine sehr beständige Verbindung, welche die verschiedenen Phasen der Fabrikation bis zur Krystallisation durchlaufen kann. Die Beständigkeit dieses Saccharats und einige andere seiner Eigenschaften ermächtigen Gunning, dasselbe als einen integrirenden Bestandtheil der Melasse zu betrachten. Die Menge desselben entspricht jedoch nur dem zehnten Theile des Zuckers, welchen die Melasse enthält, die übrigen neun Zehntel befinden sich an organisch-saure Kaliumsalze gebunden, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, nicht zu krystallisiren und mit wenig Wasser Syrupe zu bilden. Die Saccharate sind sehr beständige Salze und zersetzen sich nur, wenn die Base in Form eines unlöslichen Salzes abgeschieden wird.

100 Kilogramm verdampftes Wasser entsprechen:

$$170{\cdot}16 : 100 = 100 : x,$$

$x = 58{\cdot}76$ Kilogramm verarbeiteter Rübe.

100 Liter Kalkmilch von 20 Grad B. enthalten nach Mategczek: 121·17 Kilogramm Wasser,

22·43 » Kalk,

und wiegen: 143·60 Kilogramm.

Bei einer Kalkzugabe von 3 Percent braucht man auf 100 Kilogramm verarbeiteter Rüben 13·37 Liter = 19·2 Kilogramm dieser Kalkmilch, worin sich 16·2 Kilogramm Wasser befinden. Da man nach der früheren Berechnung zur Verdampfung von 100 Kilogramm Wasser 56·29 Kilogramm Dampf benöthigt, sind zur Verdampfung dieses in der Kalkmilch enthaltenen Quantums Wasser 9·12 Kilogramm Dampf nothwendig. Wenn wir zur Kalkbereitung statt Wasser Aussüßwasser verwenden, so entfällt der oben berechnete Dampfverbrauch. Bei der täglichen Verarbeitung von 1800 Ctr. Rüben macht dies circa 291 Ctr. Wasser, entsprechend 164 Ctr. Dampf; wenn wir rechnen, daß 1 Kilogramm Steinkohle 6 Kilogramm Wasser verdampft, so repräsentirt das eine Ersparung von 27·33 Ctr. Kohle täglich.

Ist die Verdampffläche, wie es an manchen Orten in Oesterreich der Fall, unzureichend, so gewinnt man, wenn man die Spodium-Aussüßwasser zur Kalkbereitung verwendet, an Verdampffläche, so daß man um ein gewisses Quantum Rüben mehr verarbeiten kann.

Da nach den früheren Berechnungen 100 Kilogramm verdampften Wassers während der Fabrikation bis zur Füllmasse 58·76 Kilogramm verarbeiteter Rüben entspricht, so macht das bei Anwendung von 3 Percent Kalk in Form einer 20 Grad B. Kalkmilch, worin täglich 291 Ctr. Wasser

enthalten sind: 171 Ctr. Rüben, welche man mehr verarbeiten kann, wenn man sonst durch ungenügende Verdampffläche mit der Verarbeitung aufgehalten wäre.

Da man aber den Kalk mit Aussüßwasser nicht löschen will, sondern mit Wasser, so ist die Ersparung an Kohle doch etwas kleiner als bei »trockener« Scheidung mit ungelöschtem Kalk.

Zum Löschen des Kalkes sind, wie ich im Großen constatirt habe, circa 70 Percent Wasser (auf Aetzkalk berechnet) nothwendig; dadurch werden die oben angeführten Zahlen in folgender Art reducirt:

Bei einer täglichen Verarbeitung von 1800 Ctr. Rüben und einer Kalkzugabe von 3 Percent Kalk in Form von 20 Grad B. Kalkmilch wären 253·8 Ctr. Wasser zu verdampfen; dazu wären 143 Ctr. Dampf oder 23·8 Ctr. Kohlen täglich nothwendig, die man also bei Anwendung von Spodium-Aussüßwasser zur Kalkbereitung ersparen könnte. Ist man früher bei der Verarbeitung wegen Mangels an Platz aufgehalten worden (wie es leider in vielen Fabriken Oesterreichs zu oft anzutreffen ist), so kann man jetzt um 149 Ctr. Rüben täglich mehr verarbeiten.

Haben wir für die Aussüßwasser der Filtration eine andere Verwendung, so können wir zur Kalkbereitung den Rohsaft benützen. Es geschieht am besten nach unserer Art,*) indem man eine, für einen Saturationskessel bestimmte Menge Kalk abwiegt und mit so viel Wasser in einem kleinen Bottich begießt, daß Kalkhydrat entsteht; dann wird zu dem kalten Kalkhydrat so viel Rohsaft zugelassen, daß eine Kalkmilch entsteht, welche man dem Safte zusetzt. Es ist also nothwendig, daß man so viel kleine Bottiche (2 bis

*) »Listy chemické« III., Nr. 4.

3 Hektoliter Inhalt) hat, damit das Kalkhydrat Zeit hat, kalt zu werden; dann geht hier die Arbeit in gleichem Schritte mit der Diffusion.

Der Kalk in Form eines Kalksaccharats.

Bei der Begründung des Elutions-Verfahrens wurde Scheibler durch den Gedanken geleitet, den zur Saturation des Rübensaftes nothwendigen Kalk durch ein gereinigtes Melassensaccharat zu substituiren, um durch diesen Kreislauf-Proceß allen in der Rübe befindlichen krystallisationsfähigen Zucker zu gewinnen; gleichzeitig würde man die abgeschiedenen werthvollen Mineralstoffe dem Boden wiedergeben können.

Ueber die nothwendigen Eigenschaften, die ein zu dem erwähnten Zwecke angewendetes Kalksaccharat haben soll, äußert sich Dr. Stammer (»Die deutsche Zucker-Industrie« 1877, Nr. 51) folgendermaßen: »Meiner Ansicht nach eignet sich ein Zuckerkalk nicht zur Scheidung, der nicht fast chemisch rein ist, da er sonst gerade solche Stoffe in den Saft hineinbringt, welche von der Melasse herrühren, die also allen gewöhnlichen Reinigungsmitteln widerstanden haben.«

Um ein gewisses, zur Saturation des Rübensaftes nothwendiges Quantum Kalk durch ein Kalksaccharat zu substituiren, muß man, um das Aequivalent auszurechnen, seine Alkalinität bestimmen. Kalk, welcher an organischen Säuren gebunden oder als kohlensaures Salz im Saccharat vorhanden ist, entbehrt die Eigenschaften eines freien Kalkes. Das deutsche Saccharat (Scheibler-Seyferth'sches Elutions-Verfahren) weist nach Mategczek (»Zeitschrift

für Zucker-Industrie in Böhmen« 1878, S. 55) 11 Percent, das französische (Procede Manoury) 12·2 Percent Alkalinität (auf Kalk bezogen) aus; um also 3 Percent Kalk zu substituiren, müßte man 27·3 Percent deutschen oder 24·6 Percent französischen Zuckerkalk anwenden. Da im deutschen Saccharat 6 Percent, im französischen aber nur 3·3 Percent Zucker enthalten sind, so ist es einleuchtend, daß man mit Elution mehr Melasse verarbeiten kann, als nach dem Verfahren von Manoury; nebstdem ist das Verhältniß der mineralischen Stoffe zu den organischen bei dem deutschen Saccharat günstiger als bei dem französischen. Nach Mategczek ist dieses Verhältniß im Kalksaccharat ein ganz anderes als in der ursprünglichen Melasse; auf 1 Theil Kalk kommen nämlich in der Melasse circa 3 Theile organische Stoffe, im deutschen Kalksaccharat dagegen 8·8 Theile, im französischen sogar 14·1 Theile. Diese Veränderung rufen die Wirkung des Kalkes auf die Melasse und das Waschen des fertigen Saccharats mit Alkohol hervor. Bei Anwendung des Kalksaccharats zur Saturation wurde eine gewisse Einhäufung der organischen, durch die Saturation nicht zersetzten Kalksalze in Fabrikations-Producten oftmal beanständet. Dr. Bodenbender behauptet dagegen, daß man diese organischen Kalksalze durch eine kräftige Saturation größtentheils ausfällen kann; ob hier die Flächen-Attraction oder das durch Zersetzung aus den stickstoffhaltigen Substanzen entstandene Ammoniak in Verbindung mit Kohlensäure oder beide Agentien zugleich einwirken, bleibt dahingestellt.

Die größte Menge des Kalksaccharats, welche man bis jetzt zum Scheiden der Säfte verarbeitet hat, beträgt nach Bodenbender 5 bis 6 Percent auf ursprüngliche Melasse gerechnet, ohne bei der directen Rübenverarbeitung

aufgehalten zu werden. Das Saccharat wird bei einer Concentration von 52 bis 56 Grad Blg. zum Rohsaft zugesetzt und stark aussaturirt. Das dreibasische Saccharat wird im Safte auf das einbasische reducirt und als solches gelöst. Aus der Leichtlöslichkeit des Kalksaccharats im Safte erklärt man sich seine noch energischere Wirkung, als die des Kalkes selbst. Nun muß aber der Saft sehr vollständig aussaturirt werden, sonst treten schweres Kochen im Vacuum, die Unmöglichkeit, das Korn vollständig auszubilden, u. s. w. gleich ein. Nach Dr. Bodenbender sind die löslichen Kalksalze nicht die Ursache dieser Erscheinung, sondern die Kalksaccharate oder die basischen Kalksalze, die auf Schlangen Kalkcarbonat abscheiden. In solchen abnormalen Fällen empfiehlt sich die Saturation des Dicksaftes, wodurch die Ursache des Schwerkochens der Säfte aufgehoben wird.

Nach der Analyse von Mategczek (»Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen«, II. Band) enthielte ein nach der Elutionsmethode erzeugtes Kalksaccharat:

59·54	Percent	Wasser,
22·06	»	Zucker,
4·92	»	organische Stoffe,
13·48	»	Reinasche; darin:
100·00	Percent;	
0·11	Percent	Eisenoxyd + Thonerde,
12·25	»	Kalk,
0·20	»	Magnesia,
0·12	»	Kohlensäure,
0·08	»	Schwefelsäure,
—	»	Phosphorsäure (b. Eisen u. Thonerde inbegriffen),
0·66	»	Alkalien frei von CO_2,
0·02	»	Kieselsäure und Sand.

Kalksaccharat nach der Methode von Manoury:

61·68	Percent	Wasser,
13·40	»	Zucker,
6·10	»	organische Stoffe,
18·82	»	Reinasche, darin:
100·00	Perc.	
0·62	Percent	Eisenoxyd + Thonerde,
15·24	»	Kalk,
0·09	»	Magnesia,
2·10	»	Kohlensäure,
0·15	»	Schwefelsäure,
—	»	Phosphorsäure (wie oben),
0·52	»	Alkalien CO_2 frei,
0·04	»	Kieselsäure und Sand.

Nach der Analyse von Bergauer (»Organ des C. V. für Rübenzucker-Industrie in Oesterr.-Ungarn« 1879, S. 403) enthielt ein nach dem Substitutions-Verfahren erzeugtes Kalksaccharat:

72·700	Percent	Wasser,
1·370	»	gebundenes Wasser,
1·380	»	vorhandenen kohlensauren Kalk,
0·190	»	Sand,
8·670	»	Kalk durch CO_2 fällbar,
13·240	»	Zucker,
0·317	»	Kalk an organische Säuren gebunden,
0·367	»	Asche CO_2 frei,
1·766	»	fremde organische Stoffe.
100·000	Percent.	

Reinheits-Quotient 84·40.

V.

Die Wirkung des Kalkes auf einzelne Bestandtheile des Rübensaftes.

Der im Rübensafte enthaltene Rohrzucker geht mit Kalk, je nach den obwaltenden Concentrations- und Temperatur-Verhältnissen, verschiedene Verbindungen ein, welche Kalksaccharate heißen; einige unter ihnen zeichnen sich durch eine große Beständigkeit aus und sind im Wasser und Alkohol nicht löslich. Diese Eigenschaften der Kalksaccharate dienen als Basis verschiedener Zuckergewinnungs-Methoden aus Melasse, wie z. B. Scheibler-Seyfferth's Elution, Procède Manoury, Substitutions-Verfahren u. s. w.

In der Literatur finden sich Angaben über sechs Arten Zuckerkalk (siehe »Der Zucker.« Eine Monographie von Lippmann, S. 31):

1. Einbasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO
2. Anderthalb-basisch. Saccharat $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$, 3 CaO
3. Zweibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2 CaO
4. Dreibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 3 CaO

(Peligot (»Ct. rds.« 59, S. 980).)

5. Sechsbasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 6 CaO (Horsin-Deon). (»Chem. Centralbl.« 1872, Nr. 34.)
6. Halbzuckerkalk $C_{12}H_{22}O_{11}$. 2 CaO (Boivin und Loiseau). (»Ct. rds.« 59, S. 1073.)

Das einbasische Kalksaccharat bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Vermischen äquivalenter Mengen Zucker und Kalk; es bildet mit Alkohol gefällt und gereinigt eine weiße, harzige Masse. Das einbasische Kalksaccharat

löst sich in kaltem Wasser, gerinnt bei langsamem Erhitzen, löst sich beim Erkalten wieder auf und scheidet beim Kochen das dreibasische Saccharat aus, während freier Zucker in Lösung geht. Nach Horsin-Deon tritt aber dieser Vorgang nur unter ganz bestimmten Verhältnissen ein; es muß nämlich die Zuckerkalklösung entweder sehr concentrirt oder sehr verdünnt sein, da bei mittlerer Dichte von etwa 10 bis 12 Grad B. das dreibasische Kalksaccharat gelöst bleibt. Das dreibasische Saccharat, welches beim Kochen einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung entsteht, bildet compacte, weiße Flocken, die nach kurzer Zeit eine körnige Structur annehmen; es ist leicht löslich in Zuckerwasser bei Temperaturen unter 45 Grad R., aber in 100 Theilen kaltem und 200 Theilen heißem Wasser und äußerst beständig. Bei Siedehitze ist das dreibasische Kalksaccharat vollkommen unlöslich.

Da nur diese angeführten Kalksaccharate für die Praxis von Wichtigkeit sind, so werden wir uns mit den Eigenschaften und Entstehungs-Bedingungen der anderen Kalksaccharate nicht weiter beschäftigen.

Allgemein behauptet man, daß diese Saccharatbildung auch bei dem Processe der Scheidung, nach dem Zusetzen des Kalkes zum Safte stattfindet; dagegen bestreitet Pesier die allgemein angenommene Bildung — bei 35 Grad C. oder darüber — eines Zuckerkalkes auf Grund von Pelizot'schem Versuche vom Jahre 1851. Pesier (»Oe. Z.« 1874, S. 769, aus »La sucrerie indigène«) ist durch Versuche zu dem Resultate gekommen, daß der Kalk sich nicht mit dem Zucker verbindet, sobald er dem Safte bei einer höheren Temperatur als 35 Grad C. zugefügt wird, umsoweniger also bei 50 Grad und 60 Grad, bei welchem Grade er gewöhnlich erst zugesetzt wird. Das Quantum Kalk, welches

der Alkalimeter in den klaren Scheidesäften gewöhnlich anzeigt, ist ungefähr dasselbe, wie es dem mit Kalk gesättigten reinen Wasser entspricht; es beträgt nicht den zehnten Theil des Kalkes, welcher einbasischen Zuckerkalk bilden würde. Pesier führt folgenden Beweis für diese Behauptung: Gute Scheidesäfte titriren gewöhnlich 12 Grad unserer auf $^1/_4$ gestellten Probeflüssigkeit; von diesen 12 Grad kommen 4 auf die auflöslichen Alkalien (Kali und Natron), so daß nur 8 Grad für den Kalk bleiben. Jeder dieser Grade entspricht 14·28 Gramm Kalk per Hektoliter, die 8 Grad zeigen also 114·24 Gramm Kalk in 1 Hektoliter Saft an. Da nun die niederste Zuckerkalkbildung, der einfache Zuckerkalk, auf 100 Kilogramm Zucker 16·370 Kilogramm Kalk enthält, so müßte der Saft mit 105 Grad (Densimeter), welcher 10 Kilogramm Zucker enthält, 1·630 Kilogramm Kalk enthalten, während nur 114·24 Gramm darin sind.

Um diese Verhältnisse noch klarer zu stellen, hat Lamy (»Oe. Z.« 1876, S. 783, aus »La sucrerie indigène« 11, Nr. 19) einige Versuche angestellt, und zwar bestimmte er zunächst die Löslichkeit des Kalkes im reinen Wasser und dann diejenige in einer reinen Zehntel-Zuckerlösung bis 30, 50, 60, 70 und 100 Grad, unter der Annahme, daß derselben, wie bei der praktischen Scheidung, ähnlich reiche Säfte 1 oder 2 Percent Kalk zugesetzt werden. Der gelöschte Kalk und die Zuckerlösungen wurden bei der bezeichneten Temperatur gemischt, blieben drei Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen, dann wurde dieselbe Kalkmenge bei 50, 60, 70 Grad zugesetzt und die Temperatur, wie bei der gewöhnlichen Scheidung, allmälich auf 100 Grad erhöht. Endlich wurde in der rasch bei 100 Grad filtrirten Lösung der gelöschte Kalk bestimmt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Löslichkeits-Verhältnisse des Kalkes in Zehntel-Zuckerlösungen, bei Anwendung von 2 Gramm Kalk auf 100 Grad Lösung (Lamy).

Temperatur Celsius	Gelöster Kalk in 10.000 Gramm der Zuckerlösung	Gelöster Kalk in 10.000 Gramm reinem Wasser	Unterschied, d. h. an Zucker gebundener Kalk	Kalkmenge, welche für einbasischen Zuckergehalt nothwendig ist	Ueberschuß des Kalkes für Zuckerkalk über den an Zucker gebundenen
	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm	Gramm
100	15·5	6	9·5	149	+ 139·5
70	23	7·9	15·1	149	+ 133·9
50	53	9·6	43·4	149	+ 105·6
30	120	11·7	118·3	149	+ 80·7
15*)	215	13	202	149	— 53
0	250	14	236	149	— 87
50—100	18·5	5·8	12·7	149	+ 136·3
60—100	17	5·8	11·2	149	+ 137·8
70—100	16	5·8	10·2	149	+ 138·8

Hieraus zieht Lamy folgende Schlüsse:

1. Die in der Zuckerlösung aufgelöste Menge Kalk nimmt mit fallender Temperatur zu wie bei reinem Wasser. Nimmt man nur 1 Percent Kalk, so sind die Mengen etwas niedriger als bei 20 Percent, und zwar ist der Unterschied um so geringer, je höher die Temperatur ist.

2. Wenn man von der in der Zuckerlösung gelösten Menge (2. Spalte) die in reinem Wasser bei gleicher Temperatur gelöste (3. Spalte) abzieht, so erhält man Zahlen, welche die Menge darstellen, die vom Zucker allein in Beschlag

*) Die Zahlen für 15 Grad und Null Grad wurden erhalten durch Saturiren der Zuckerlösungen mit einem sehr großen Kalküberschusse.

genommen wird. Man findet aber, daß diese Zahlen mit der Temperatur wechseln, und dann, daß sie viel höher sind als diejenigen, welche die Löslichkeit des Kalkes in reinem Wasser darstellen.

3. Vergleicht man diese Zahlen (4. Spalte) mit denjenigen, welche die Kalkmenge ausdrücken (5. Spalte), die gelöst sein müßten, um einbasischen Zuckerkalk zu bilden, so findet man, daß sie niedriger sind, und zwar umsomehr, als die Temperatur sich über 30 Grad erhebt. Bei 100 Grad ist sie sogar niedriger als $^1/_{15}$ der zur Bildung des Zuckerkalkes nothwendigen Mengen, und zwar ist dies der Fall, trotz der dreistündigen Dauer der Berührung von Zuckerlösung und Kalk.

Trotzdem möglichst gleiche Verhältnisse zur Anwendung kamen, sieht man doch, daß die Zuckerlösung bei 100 Grad mehr oder weniger Kalk enthält, je nachdem die Temperatur beim Zusetzen des Kalkes niedriger oder höher war.

4. Die von den Zehntel-Zuckerlösungen aufgenommene Kalkmenge kann durch Temperatur-Erniedrigung so groß werden, daß sie bei 6 Grad z. B. um mehr als 50 Percent größer ist, als die zum einbasischen Zuckerkalke nothwendige.

Kurz, bei reinen Zuckerlösungen ist die verbundene Kalkmenge größer als die bei gleicher Temperatur im Wasser lösliche (selbst bei 100 Grad), aber sie ist noch viel geringer, als die zur Bildung von Zuckerkalk bei ähnlichen Temperaturen zwischen 30 und 70 Grad erforderliche.

So weit Lamy; Stohmann dagegen behauptet, daß bei einer Kalkzugabe von $2^1/_2$ bis 3 Percent nicht nur der ganze im Safte enthaltene Zucker in Kalksaccharat verwandelt wird, sondern daß noch ein Ueberschuß von freiem Kalk verbleibt. Das Kalksaccharat kann man lange Zeit in Zuckerlösung kochen, ohne daß es zersetzt wird; freie Säuren,

sowie saure Salze und solche, welche mit Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, zersetzen es sehr leicht, wobei der Zucker frei wird, eventuell eine neue Verbindung durch Wahlverwandtschaft entsteht. Nach Stohmann geht diese Reaction gleich nach dem Zusetzen des Kalkes zum Safte so rasch vor sich, daß man sie gar nicht bemerkt; in dem Momente, als der Kalk gelöst wird und Kalksaccharat entsteht, wird dieses schon wieder zersetzt. Der dadurch ausgeschiedene Zucker verbindet sich wieder mit dem noch vorhandenen Kalk, so daß beim Kalküberschusse ein Theil des Zuckers als Kalksaccharat im Safte gelöst bleibt. Auf diese Weise werden die sauren Salze, welche im Rübensafte fast immer vorkommen, durch Kalk neutralisirt, indem sie vorerst das Kalksaccharat zersetzt haben. Weiter entstehen durch Einwirkung des Kalksaccharats auf alkalische Salze: Alkalisaccharat und ein Kalksalz; z. B. saures oxalsaures Kali giebt mit Kalksaccharat in Folge der Wahlverwandtschaft neutralen oxalsauren Kalk und Kalisaccharat.

Nach Prof. Gunning (»Oe. Z.« 1878, S. 356) ist das Kaliumsacharat ($C_{12}H_{21}KO_{11}$) eine sehr beständige Verbindung, welche die verschiedenen Phasen der Fabrikation bis zur Krystallisation durchlaufen kann. Die Beständigkeit dieses Saccharats und einige andere seiner Eigenschaften ermächtigen Gunning, dasselbe als einen integrirenden Bestandtheil der Melasse zu betrachten. Die Menge desselben entspricht jedoch nur dem zehnten Theile des Zuckers, welchen die Melasse enthält, die übrigen neun Zehntel befinden sich an organisch-saure Kaliumsalze gebunden, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, nicht zu krystallisiren und mit wenig Wasser Syrupe zu bilden. Die Saccharate sind sehr beständige Salze und zersetzen sich nur, wenn die Base in Form eines unlöslichen Salzes abgeschieden wird.

Prof. Gunning hat gefunden, daß fast alle Kaliumsalze organischer Säuren sich mit Zucker verbinden, wohingegen den entsprechenden Natriumsalzen dieses Vermögen abgeht. Von den Proteïnsubstanzen gerinnt ein Theil beim Erhitzen des Saftes, ein Theil wird aber bei Anwesenheit von Alkalien in der Lösung gehalten. Beim Kochen des Saftes mit Kalk und Alkalien werden die gelösten Proteïnsubstanzen zersetzt, wobei Ammoniak gebildet wird. Nach Michaëlis (»Der Rübenzuckerfabrikant« von Walkhof 1871, S. 493) hält auch der Zuckerkalk die Proteïnsubstanzen in der Lösung, aus der sie bei Zersetzung des Kalksaccharats durch Kohlensäure abgeschieden und von dem Niederschlage des kohlensauren Kalkes mit niedergerissen werden.

Von den Proteïnsubstanzen erwähnen wir das Legumin, welches in der Siedehitze nicht coagulirt; durch Phosphorsäure wird dieser Stoff ausgeschieden. Durch Einwirkung der Alkalien auf das Legumin bildet sich das Leucin, ein im Wasser löslicher Stoff.

Ein Theil der Eiweißstoffe verbindet sich direct mit Kalk, ein anderer Theil wird vorher zersetzt und erst mit den Zersetzungs-Producten geht der Kalk unlösliche Verbindungen ein. Auch Caseïn, ein wenig im Wasser, leicht in Alkalien löslicher Stoff, verbindet sich mit Kalk (Vivien, »Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 456 aus »La sucrerie indigène« VIII. S. 42) auf unlösliches Salz.

Das Eiweiß (Albumin) coagulirt sehr unvollständig, wenn der Kalk bei niedriger Temperatur zugesetzt und erst später auf die Gerinnungs-Temperatur gebracht wird.

Das im Rübensafte enthaltene Pectin kann durch Einwirkung des Kalkes aus dem Safte entfernt werden; da aber die Unauflöslichkeit dieses Salzes keine absolute ist,

und da der Saft dessen umsomehr zurückhält, als er verdünnter ist, so wird das Pectin ursprünglich als solches aufgelöst, schließlich in metapectinsauren Kalk umgewandelt. Die Metapectinsäure zersetzt kohlensaure Salze, das Kalksalz ist im Wasser löslich und da sie nicht krystallisationsfähig ist, so zählt man sie zu den Melassebildern. Pectinsaure Alkalien werden durch den Kalk nicht gefällt. Pectinsaurer Kalk ist im Wasser unlöslich, daher unschädlich. Je mehr Kalk zur Scheidung angewendet wurde, desto mehr metapectinsaurer Kalk und desto weniger pectinsaurer Kalk entsteht, und umgekehrt. Die Metapectinsäure dreht die Polarisations-Ebene links, ein Theil dieser Säure neutralisirt die Wirkung $1^1/_3$ Theil Zuckers auf die Polarisation.

Parapectin hat die gleiche Zusammensetzung und zeigt in seiner Reaction große Aehnlichkeit mit Pectin. Hauptsächliches Unterscheidungszeichen ist, daß Pectin nur durch basisch-essigsaures Blei fällbar ist, während Parapectin sowohl durch das basische wie durch das neutrale Salz gefällt wird.

Je mehr die Rückstände (Preßlinge, Diffusionsschnitte u. s. w.) durch Auslaugung oder Maceration erschöpft werden, desto mehr werden die schleimigen Substanzen, welche die Umhüllung der Zellen bilden, gelöst und in den Saft gebracht. Auf diese Weise gehen das Pectin und die ihm verwandten Körper in den Saft über, welche dann theilweise mit dem Kalk schleimige Salze bilden, die als starke Melassebilder bekannt sind.

Die Arabinsäure (Rübengummi) bildet mit Kalk im Wasser leicht lösliche Salze $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}\ Ca\ O$ und $(C_{12}\ H_{22}\ O_{11})_2\ Ca\ O$. Die Arabinsäure befindet sich auch als unlösliche Modification in Fasern der Rübe und wird nach

Scheibler durch Einwirkung des Kalkes in lösliche Form umgewandelt, wodurch der Saturations-Effect verringert wird, da die Kalksalze dieser Säure starke Melassebilder sind. Die Meta-Arabinsäure verhält sich ähnlich und wird durch Einwirkung der Alkalien in den Saft übergeführt. Längere Zeit bei Anwesenheit von Alkalien gekocht, wird die Arabinsäure, sowie die Meta-Arabinsäure in einfachere Zersetzungs-Producte gespalten, welche bei der nachfolgenden Filtration über Knochenkohle von dieser absorbirt werden können. Dieselben Eigenschaften hat auch das im Safte vorhandene Kalksaccharat. Das im Rübensafte enthaltene Asparagin,*) durch längere Zeit bei Anwesenheit von Kalk mit Alkalien gekocht, wird in Asparaginsäure*) verwandelt, wobei Ammoniak entweicht. Ein analogischer, von Schulze und Urich in der Fütterrübe entdeckter Körper ist das Glutamin; durch Einwirkung von Alkalien entsteht die Glutaminsäure, bei welchem Processe ebenfalls das Ammoniak frei wird. Die Umwandlung des Asparagins in Asparaginsäure geschieht nach folgender Formel:

$$\underset{\text{Asparagin}}{C_8H_8N_2O_6} + \underset{\text{Wasser}}{2HO} = \underset{\text{Asparaginsäure}}{C_8H_7NO_5} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

Der asparaginsaure Kalk ist ein im Wasser lösliches Salz; der glutaminsaure Kalk, welcher in der Melasse gefunden wurde, bildet eine amorphe Masse und ist durch Kohlensäure nicht zersetzbar. Die Bildung der Asparaginsäure aus Asparagite hält gleichen Schritt mit der Neutralisation von Alkalien, mit welchen sie sich verbindet, und daher kommt manchmal die überraschende Abnahme der

*) Scheibler wies („Z. f. R." 1866, S. 222) Asparagin in den Rübensäften und Asparaginsäure in den Melassen nach.

FREESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Alkalinität der Säfte während der Fabrikation; der Saft, anfangs normal alkalisch, verändert durch diesen Proceß seine Reaction und kann sogar sauer werden. Die asparaginsauren Salze sind starke Melassebilder.

Das Betaïn wird in wässeriger Lösung theilweise zersetzt, wobei Oxalsäure gebildet wird; diese verbindet sich mit Kalk auf oxalsauren Kalk, der bei Anwesenheit von Citronensäure im Safte schwer löslich ist. Bei der Zersetzung des Betaïns während der Fabrikation wird zugleich auch Trimethylamin gebildet; es ist ein farbloses, nach Häringslake riechendes, im Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction und häuft sich als Salz, worin es die Rolle der Basis spielt, in den Nachproducten, besonders in der Melasse an. Durch Aetzkalk wird das Trimethylamin aus seinen Salzen wieder frei gemacht. Theilweise geht das Betaïn unverändert in die Melasse über, worin es Scheibler gefunden hat.

Was den Rübenfarbstoff anbelangt, so kann nur das oxydirte Chromogen durch den Kalk zersetzt werden; das nichtoxydirte Chromogen macht sich in der Füllmasse, besonders aber in der Melasse, durch die dunkle Farbe bemerkbar. So ist z. B. der eingekochte unfiltrirte Dicksaft bedeutend gefärbt, obzwar der Dünnsaft vor dem Verkochen wasserhell war, ein Beweis, daß der Farbstoff durch den Kalk nicht gänzlich entfernt wurde. Der Farbstoff wird beim Kochen des Saftes mit Kalk zersetzt und die Zersetzungs-Producte sind vorzugsweise die Ulmin- und Huminsäure, aus welchen bei anhaltendem Kochen das Kalksalz entsteht. Die Zersetzungs-Producte des Farbstoffes können bei der nachfolgenden Filtration des Saftes über Knochenkohle entfernt werden, wogegen das nicht oxydirte, daher unzersetzte Chromogen der Absorption entgeht.

Die Cellulose, welche als mechanische Verunreinigung im Safte vorkommen kann, verändert sich nicht beim Kochen des Saftes mit Kalk.

Bei Verarbeitung von Rüben, welche entweder in Folge eines unter trockener Witterung verlaufenen Vegetations-Processes oder eines warmen (kiesigen) Bodens welk der Erde entnommen oder welk in den Miethen geworden sind, und zwar besonders dann, wenn solche welke Rüben einem Froste ausgesetzt werden und nachträglich wieder aufthauen; werden die mit Kalk geschiedenen Säfte dunkelgelb bis dunkelbraun gefärbt. Solche Rüben enthalten Invertzucker und durch Einwirkung des Kalkes wird dieser zersetzt; der Invertzucker spaltet sich in Glucinsäure, welche weiter in Apoglucinsäure umgewandelt wird. Aus den Untersuchungen von Bodenbender (»De. Z.« 1875, S. 303) über glucinsaure und apoglucinsaure Salze folgt:

1. Das Kalksalz der Glueinsäure, resp. Apoglucinsäure, ist gelb gefärbt;

2. die glucinsauren, resp. apoglucinsauren Alkalien besitzen eine braunrothe Färbung;

3. neutrale glucinsaure Alkalien erzeugen mit Eisenoxydsalzen blau-violett gefärbte Verbindungen — glucinsaures Eisenoxyd oder dessen Verbindung mit glucinsaurem Alkali;

4. Säuren, selbst die Kohlensäure, bewirken die theilweise oder totale Zerlegung der glucinsauren Metalloxyde.

So lange der Scheidesaft (aus Rüben, die Invertzucker enthalten) überschüssigen Kalk enthält, so lange ist er gelb; beim Kochen des Saftes wird aber mehr und mehr Apoglucinsäure erzeugt, der Kalk wird durch die Kohlensäure gefällt, daher durch Kali substituirt und in Folge dessen tritt die schwarz-violette Färbung des Saftes ein.

Als Quellen des zu diesem Processe nothwendigen Eisenoxyds dienen: eiserne Gefäße, Rohrleitungen, Kalk u. s. w.

Durch diese Reaction erklärt Bodenbender auch das sogenannte Uebersaturiren des Saftes. In diesem Falle bewirkt die stärkere Saturation des Saftes nicht ein Inlösungtreten von Farbstoffen, sondern nur den Uebergang einer weniger gefärbten Verbindung in eine gefärbtere. Die Intensität dieser Erscheinung wird bedingt durch die Menge des veränderten Zuckers, die nicht selten zwischen 0·005 und 0·75 Percent des Gewichtes der Rüben schwankt.

Die Salze der Glucin- und Apoglucinsäure sind in Zuckerlösungen sehr leicht löslich und werden durch Knochenkohle nur bei Gegenwart von viel Aetzkalk absorbirt. Die im Safte enthaltenen oxalsauren Salze werden durch den Kalk zersetzt; der gebildete oxalsaure Kalk ist in Wasser unlöslich, bei Anwesenheit von Citronensäure ist er aber im Safte schwer löslich.

Die Citronensäure geht mit Kalk zwei Verbindungen ein, von denen eine löslich und eine schwer löslich ist. Löslicher citronensaurer Kalk wird in der Siedehitze in unlöslicher Form ausgeschieden. Dieselbe Reaction zeigt auch die Aepfelsäure. Mit der Milchsäure verbindet sich der Kalk zu löslichem milchsauren Kalk.

Die phosphorsauren Salze des Saftes werden durch den Kalk zersetzt, wobei unlöslicher, phosphorsaurer Kalk gebildet wird.

Die mit Alkalien verbundene Kieselsäure des Saftes wird durch den Kalk nur theilweise ausgefällt; ein Theil bleibt gelöst und kann bei der folgenden Filtration über Knochenkohle absorbirt werden. Diese Kieselsäure kann nach Walkhoff beim Glühen der Knochenkohle die Bildung von Silicaten veranlassen, welche schmelzend in die

Poren der Kohle dringen und diese durch Verstopfen unwirksam machen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit Kalk zu schwefelsaurem Kalk, der theilweise im Safte löslich ist.

Kali- und Natronsalze werden durch den Kalk nur dann zersetzt, wenn die betreffende Säure schwächer ist als die Kohlensäure, oder wenn sie mit Kalk ein unlösliches Salz bildet.

Durch die Einwirkung des Kalkes auf den Rohstoff werden dessen physikalische Eigenschaften wesentlich verändert. Der früher schleimige Saft wird dünnflüssig, der entstandene Niederschlag setzt sich schnell am Boden ab und der klare Saft läßt sich durch Filterpapier leicht filtriren, was beim Rohsafte nicht der Fall war.

Wird der Saft mit Kalk gekocht, so wird das Ammoniak frei; dieses entsteht:

1. Durch Zersetzung eines Theiles der Proteïnsubstanzen, welche nicht coaguliren und mit Kalk keine unlöslichen Verbindungen eingehen;
2. durch Zersetzung des Asparagins;
3. durch Zersetzung von Ammonsalzen.

Nach Reiset werden aus 1 Liter Rübensaft (je nach dessen Zusammensetzung) im Durchschnitte 0·441 bis 0·775 Gramm Ammoniak durch Kochen mit Kalk frei gemacht.

Der Kalk neutralisirt die fermentirende Einwirkung der Proteïnstoffe des Rübensaftes, die den krystallisirbaren Zucker zunächst in unkrystallisirbaren Fruchtzucker zu verwandeln, dann aber sein Zerfallen in neue Körper (Gährungsproducte) einzuleiten trachten. Kalk verändert die chemische Natur dieser Proteïnstoffe, zersetzt sie, während er auf den krystallisirbaren Zucker nicht verändernd einwirkt. (Walkhoff.)

Nach den Versuchen von Sostmann kann man eine Zuckerlösung stundenlang mit Kalk kochen, ohne daß sich der Zucker verändert; dasselbe gilt auch von dem Rübensafte.

Nach Bodenbender (»Der Rübenzuckerfabrikant« von Walkhoff 1871, S. 445) vernichtet 1 Gewichtstheil Kalk den Polarisations-Effect von 1·12 Gewichtstheilen Zucker.

Aus den Resultaten der Versuche über die Wirkung des Aetzkalkes auf Rübensäfte, welche Desor (»De. Z.« 1879, S. 934) gemacht hatte, entnehmen wir Folgendes:

1. Der Kalk hat, indem er sich mit dem Zucker verbindet, die Fähigkeit, dessen Drehungsvermögen in gewissem Maße zu verringern.

2. Es scheint sich von den drei bekannten Kalksaccharaten bei gewöhnlicher Temperatur zuerst vorzugsweise das eine zu bilden, während dann bei weiterem Kalkzusatz auch das eine oder vielleicht die beiden anderen neben einander entstehen.

3. Wirkt der Aetzkalk bei Siedehitze auf zuckerhaltige Flüssigkeiten ein, so ist seine Einwirkung eine im Allgemeinen energischere. Doch tritt ein Punkt ein, wo dieselbe vor und nach dem Sieden dieselbe bleibt.

4. Neutralisation der mit Aetzkalk versetzten Zuckerlösungen mit Essigsäure hebt die Wirkung desselben auch bei Zusatz größerer Mengen vollständig auf.

5. Es läßt sich aus den vorhergehenden Versuchen zwischen den zugesetzten Kalkmengen und der Abnahme des Drehungsvermögens kein rationelles Verhältniß aufstellen.

6. In Rübensäften scheint sich diese Wirkung des Kalkes sonderbarerweise in bedeutend stärkerem Maße geltend zu machen als in reinen Zuckerlösungen.

Nach Desor (100 Kubikcentimeter Rübensaft mit 11·798 Volumpercent Zucker) werden optisch unwirksam gemacht durch:

Gramm Aetzkalk	Volumperc. Zucker	des vorhandenen Zuckers
1	= 3·855	oder 32·929 Percent
2	= 7·110	» 60·264 »
3	= 7·482	» 63·417 »
4	= 8·920	» 75·606 »
5	= 7·986	» 67·696 »
6	= 7·554	» 64·034 »

VI.

Einige Methoden der Saturation.

a) Einfache Saturation.

Das alte Läuterungs-Verfahren bestand bekanntlich darin, daß man den Saft bis zur Coagulation erwärmt hatte und dann verdünnte Kalkmilch zusetzte; die in Form eines Scheideschlammes ausgeschiedenen unlöslichen Verbindungen des Kalkes wurden von dem geschiedenen Safte durch Filterpressen getrennt und dieser dann saturirt. In neuerer Zeit wird der Schlamm von dem klaren Safte nicht getrennt, sondern nach Jelinek gemeinschaftlich saturirt und durch die Filterpressen getrieben. Dadurch erzielt man eine leichtere Arbeit und kann so viel Kalk anwenden, als zur Reinigung des Saftes nothwendig erscheint, wogegen bei der früher gebräuchlichen Scheidung man jede überschüssige Kalkmenge hatte ängstlich vermeiden müssen, um keine Zuckerverluste in Form von Kalksaccharaten zu erleiden.

Das von Jelinek ursprünglich angegebene Saturations-Verfahren bestand darin, dem kalten (höchstens auf 20 bis 30 Grad aufgewärmten) Safte die zur Bildung von Kalksaccharat nöthige Menge Kalkes beizugeben und dann unter weiterer Erwärmung die Kohlensäure zuzuleiten. Die Kalkzugabe betrug 1½ bis 5 Percent auf das Gewicht des Saftes gerechnet.

Dieses ursprüngliche Verfahren hat verschiedene Unzulänglichkeiten zur Folge gehabt, unter Anderem das lästige starke Schäumen des Saftes, größere Zuckerverluste im Schlamme u. s. w.

Bei diesem Verfahren hat man vorausgesetzt, daß sich ein Kalksaccharat bildet, welches durch die Kohlensäure zersetzt, von Neuem entsteht, so lange noch überschüssiger Kalk vorhanden ist, und daß dadurch die Säfte mechanisch (Flächen-Attraction des gebildeten kohlensauren Kalkes) gereinigt werden. Aehnlich wurde die reinigende Wirkung der Kohlensäure auch von Perier und Possoz erklärt und danach durch portionsweise Kalkzugaben manipulirt.

In neuerer Zeit arbeitet man aber anders, ähnlich wie bei der alten Scheidungsmethode. Es ist bekannt, daß Proteïnsubstanzen in alkalischer Lösung nicht zu gerinnen vermögen und daß das frisch geronnene Eiweiß in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, welches dann mit den Alkalien Zersetzungs-Producte bildet, die schwer aus dem Safte zu entfernen sind; es ist auch weiters bekannt, daß das Eiweiß Farbstoffe und schleimige Körper beim Gerinnen mit sich niederzureißen und festzuhalten vermag. Aus diesen Gründen ist ein Erwärmen des Saftes auf die Gerinnungs-Temperatur, und zwar vor der Zugabe des Kalkes, durchaus nothwendig. Diese Gerinnungs-Temperatur liegt zwischen 78 und 80 Grad C., auf die man den Saft bringen muß,

bevor man zu dem Zusetzen des Kalkes schreitet. Ein indirecter Beweis, wie die geringere Temperatur als 63 Grad R. (circa 78 Grad C.) nicht ausreicht, liegt nach Dr. Sickel in dem Umstande, daß die ganze Campagne hindurch der Saftvorwärmer absolut blank und rein blieb, wenn man den Saft nur auf 50 Grad R. erwärmt hatte. In Oesterreich, wo man durch die Steuerverhältnisse gezwungen war, möglichst rasch zu arbeiten, hat man gewöhnlich nicht so viel Zeit, um den Saft vor dem Kalkzusatze auf die Gerinnungs-Temperatur zu bringen, und so wird der Kalk bei 50 Grad R., ja sogar bei 40 Grad R. zugesetzt, was als sehr unrationell bezeichnet werden muß.

Es ist durchaus nothwendig, daß zwischen der Diffusion und der Saturation zwei Calorisatoren eingeschaltet werden, die genug große Heizfläche haben, um den Saft rasch auf 80 Grad C. zu erwärmen; ein Calorisator wäre dann im Betriebe und der zweite kann gereinigt werden. Auf diese Art kann man schon vor der Saturation ein nicht unbedeutendes Quantum der schädlichsten Stoffe aus dem Safte entfernen, bevor diese durch den Kalk zersetzt und in Lösung übergeführt werden könnten.

Ist der Saft auf 80 Grad C. erwärmt, so kann der Kalk zugesetzt werden; die Hauptsache dabei ist, daß dieser möglichst vollständig mit dem Safte in Berührung kommt, denn nur dann kann er auf die einzelnen Bestandtheile des Saftes wirken und Verbindungen eingehen. Das geschieht am besten in Pfannen, welche mit einem Rührwerke versehen sind, wodurch der Kalk in der ganzen Masse gleichmäßig vertheilt wird. Anders macht man es so, daß man gleichzeitig in den Saturateur die Kalkmilch und zugleich den Saft stromweise zufließen läßt und dann gleich saturirt. Dabei hat aber der Kalk nicht einmal die Zeit, um ordentlich

wirken zu können, und es empfehlen sich daher die früher erwähnten Pfannen, wo man den Saft durch längere Zeit der Einwirkung des Kalkes überlassen kann. Manche Fabrikanten lassen den Saft mit dem Kalke vor der Saturation aufkochen, was aber nicht vortheilhaft ist, da die Saturation selbst längere Zeit in Anspruch nimmt, wodurch der Effect der Saturation nicht erzielt wird, da dabei die Flächen-Attraction eine unbedeutende ist.

Besser ist es also, man erwärmt den Saft im Vorwärmer auf 80 Grad C., läßt ihn in den Saturateur ab, setzt den Kalk zu und saturirt. Jetzt entsteht die Frage, wie weit man mit dem Saturiren gehen soll? Bei der einfachen Saturation muß man trachten, die Wirkung des Kalkes auf die Saftbestandtheile auszunützen und ihn dann möglichst vollständig auszusaturiren. Aus diesem Grunde wird der Saft auf circa 0·08 Alkalinität (auf Kalk bezogen) aussaturirt und hierauf gekocht. Geht man dann, wie es mit Hinsicht auf die Knochenkohle angezeigt ist, mit der Alkalinität noch herunter, so macht man den Fehler, daß die gefällten Unreinigkeiten, welche an Kalk gebunden worden sind, durch dessen Ausfällung wieder theilweise zersetzt und gelöst werden, wie Pesier nachgewiesen hat. Das ist auch der Grund, warum die sogenannten übersaturirten Säfte braun sind.

Bei der ersten Saturation wurde die Beobachtung gemacht, daß die Kohlensäure auch durch eine nicht hohe Saftschichte nicht hindurchgeht, sondern fast vollständig absorbirt wird, weil hier ein bedeutender Kalkgehalt vorhanden ist, durch welchen die Kohlensäure so begierig aufgesogen wird, daß hierdurch größere Verluste vermieden werden. Aus diesem Grunde können in einem hohen Saturateur mit geringerem Diameter, wie man solche gewöhnlich in den

Fabriken findet, zwei Saturationsschlangen angebracht werden, und zwar eine am Boden des Gefäßes und eine in der Mitte der Saftmasse, wodurch die Saturationsfläche vergrößert und die Saturationsdauer verkürzt wird. Indem in einer und derselben Zeit mehr Kohlensäure in den Saft gelangt, ist die Ausfällung des Kalkes eine rapide und die mechanische Wirkung der Kohlensäure eine sehr bedeutende. Manchmal ist das Schäumen des Saftes, besonders wenn angegriffene Rüben verarbeitet werden, sehr lästig; in diesem Falle kann man mit Erfolg entweder den Dampf oder noch besser das Saturationsgas auf die Oberfläche der schäumenden Masse in feinen Strahlen einwirken lassen.

Der saturirte und eventuell gekochte Saft wird durch die Filterpressen getrieben und dann weiter verarbeitet.

b) Die doppelte Saturation.

Der größte Fehler der einfachen Saturation besteht darin, daß man die Alkalinität der Säfte nicht in der Macht hat und daß man die Wirkung des Kalkes, in Folge des Mangels an Zeit, nicht so ausnützen kann, als es hinsichtlich der Saftreinigung nothwendig ist. Es ist sehr schwer, bei der ersten Saturation den Saft auf eine normale Alkalinität herunter zu bringen, ohne ihn übersaturiren zu müssen, wodurch einige ausgeschiedene Stoffe wieder gelöst werden. Aus diesem Grunde ist die zweite Saturation nicht nur vortheilhaft, sondern nothwendig, besonders wenn die Rübe schlecht und man gezwungen ist, recht viel Kalk anzuwenden.

Bei der doppelten Saturation wird gerade so gearbeitet wie bei einer einfachen Saturation, nur wird der Saft bis zur sogenannten Flockenprobe ausgesaturirt, so daß er

0·1 bis 0·08 Percent Alkalinität zeigt. Auch mit der Temperatur geht man nicht so hoch und erwärmt den Saft nur bis 90 Grad C. Bei einer größeren Kalkzugabe ist das Fließen bei den Schlammfilterpressen ganz befriedigend, ohne den Saft vorerst kochen zu müssen; auch bekommt der Schlamm eine körnige Structur und läßt sich sehr gut auslaugen. Indem wir mit der Alkalinität nicht so heruntergehen, wie bei der einfachen Saturation, erzielen wir den größten mechanischen Effect der Saturation, da die ausgefällten Substanzen wirklich ausgeschieden werden, was beim Uebersaturiren nicht der Fall ist. Diese Alkalinität, resp. der Kalk- und Alkaligehalt des Saftes, genügt in den meisten Fällen, um bei der zweiten Saturation die organischen Substanzen beim Kochen zu zersetzen. Der mechanisch filtrirte Saft wird möglichst lange gekocht und erst dann auf eine gewisse Normal-Alkalinität ausfaturirt. Bei schlechten Rüben wird auch zu der zweiten Saturation etwas Kalk zugesetzt. Die schließliche Alkalinität des Saftes richtet sich nach der sogenannten natürlichen (Kali und Natron) Alkalinität und beträgt 0·03, manchmal auch nur 0·003 (siehe »Z. f. Z. in Böhmen« 1879). Ist die natürliche Alkalinität des Saftes groß genug, so soll der zweimal saturirte Saft mit oxalsaurem Ammoniak nur eine schwache Trübung hervorbringen; bei kleiner natürlicher Alkalinität darf man den sämmtlichen Kalk nicht ausfaturiren, weil sonst der Saft leicht sauer werden kann. Das beste ist, man richtet sich nach der Alkalinität des filtrirten Dicksaftes und saturirt danach mehr oder weniger aus.

Eine rationelle Methode der doppelten Saturation wäre folgende:

Der Rohsaft wird in einem Vorwärmer auf 80 Grad C. erwärmt und gelangt dann in eine Pfanne, wo der Kalk

zugesetzt wird. Nach längerer Zeit (in jeder Fabrik müssen je nach der Verarbeitung 4 bis 8 Pfannen aufgestellt sein), während welcher das in der Pfanne sich befindende Rührwerk in Bewegung war, wird der Saft in den Saturationskessel abgelassen und dort unter Erwärmung auf 90 bis 95 Grad C., auf 0·1 bis 0·08 oder bis zur Flockenprobe aussaturirt. Die Menge des zugesetzten Kalkes beträgt, nach der Qualität der verarbeiteten Rüben, 2 bis 4 Percent. Nach der ersten Saturation treibt man den Saft durch die Filterpressen und der mechanisch reine Saft gelangt wieder in eine Pfanne, wobei er nach abermaliger Kalkzugabe (0·5 bis 2 Percent in Ausnahmsfällen) oder ohne Kalkzugabe anhaltend gekocht wird. Dann wird der Saft in den Saturationskessel abgelassen und auf eine bestimmte Alkalinität aussaturirt; diese beträgt gewöhnlich 0·03 Percent. Empyrisch kann man nach der Bräunung des in den aussaturirten Saft eingetauchten Curcumapapiers das Aussaturiren beurtheilen. Nach beendeter Saturation muß der Saft nochmals aufgekocht werden, damit kein doppeltkohlensaurer Kalk in der Lösung bleibt. Der entstandene Schlamm muß vor der Filtration des Saftes über Knochenkohle durch eine mechanische Vorrichtung entfernt werden, sonst vertragen sich die Filter sehr rasch. Das beste ist, man treibt den saturirten Saft sammt Schlamm durch Filterpressen, gerade so wie bei der ersten Saturation, so daß nur ganz reine Säfte zur Filtration gelangen. Die Aussüßwasser können zur Kalkbereitung angewendet werden. Dort, wo die Filterpressen nicht aufgestellt werden können, empfiehlt Quis, die Saturationskessel (worin der Saft zum zweiten Mal saturirt wird) mit gelochten Blechböden zu versehen, die von außen mit Tuch überzogen sind; der Saft dringt durch das Tuch und läuft unten durch ein Rohr ab.

Ein erwähnenswerther Versuch über den Effect der Filtration gegenüber einer dreifachen Saturation hat Misiagiewicz (»Oe. Z.« 1874, S. 199) zu folgenden Resultaten geführt. (Siehe die Tabelle.)

Ein aus der Fabrik entnommener, einmal saturirter und mechanisch abfiltrirter Dünnsaft wurde folgenden Vergleichsversuchen unterworfen: Ein Theil desselben wurde der Knochenkohle (zwei Stunden lang) ausgesetzt, ein anderer (nach erneuertem Kalkzusatz) saturirt; ein dritter Theil des Saftes wurde noch zweimal saturirt, erfuhr also eine dreifache Saturation. Die Resultate einiger stets analoger Versuche mögen in folgender Tabelle angeführt sein.

		Saturirter Dünnsaft	Nach der Behandlung mit 15 Percent Spodium	Nach der zweiten Saturation mit 1 Percent Ca O	Nach der dritten Saturation mit 1 Percent Ca O
I.	Zucker	12·77	12·05	12·20	12·15
	Nichtzucker	1·43	0·91	1·10	0·79
	Alkalinität	0·093	0·061	0·091	0 072
	Reinheits-Quotient	89·5	93	91·7	93·9
II.	Zucker	12·47	12·05	12·19	12·01
	Nichtzucker	1 53	1 22	1·39	1·21
	Alkalinität	0·105	0·072	0·082	0·080
	Reinheits-Quotient	89	92·9	89·7	90·8
III.	Zucker	11·53	11·66	12·15	12·22
	Nichtzucker	2 17	1·64	2·05	1·93
	Alkalinität	0·087	0·051	0·107	0·093
	Reinheits-Quotient	84·1	87·6	85·8	86·3
IV.	Zucker	11·61	11·69	12·02	12·49
	Nichtzucker	2·09	1·70	2·02	1·71
	Alkalinität	0·091	0·056	0·090	0·053
	Reinheits-Quotient	84·9	87·3	85·5	88

Misiagiewicz meint, daß sich vom praktischen Standpunkte einer dreimaligen Saturation nur wenige oder gar keine Schwierigkeiten entgegenstellen, da sich die Procedur sehr gut in den Gefäßen für die zweite Saturation ausführen läßt, indem man den Saft mit Kalk saturirt, aufkocht, abermals eine Portion Kalk dazusetzt und wieder bis auf den gewünschten Alkalinitätsgrad fertig saturirt.

Obzwar wir die Versuche in Auschitz wiederholt haben, so können wir die dreifache Saturation nicht empfehlen, da von einer Reinigung des Saftes bei der dritten Procedur, wenn dieser zweimal ordentlich saturirt wurde, keine Rede sein kann. Die einzige Reinigung wäre die Flächen-Attraction, die hier aber gleich Null ist.

c) Hodik's Compressions-Verfahren, oder die Saturation mit Kohlensäure unter Hochdruck.

Dieses eigenthümliche Verfahren, welches in Auschitz in der Campagne 1879—80 in Anwendung war, besteht darin, daß bei einem Ueberschusse von Kalk, die Saturation möglichst bald und vollständig durchgeführt wird, indem das angewendete Saturationsgas auf $2^1/_2$ bis 4 Atmosphären Druck comprimirt wird. Es eignet sich besonders für salzhaltige Rüben, welche zur Saturation große Mengen Kalk verlangen. Dabei ist die mechanische Wirkung der Kohlensäure hervorragend. Um die gebildeten Kalksalze zu zersetzen, wird dem Safte, nachdem er die Schlammfilterpressen passirt hat, verdünnte Phosphorsäure zugesetzt. Durch vergleichende Untersuchungen der Fabriksproducte in verschiedenen Stadien der Fabrikation, welche nach der gewöhnlichen Methode, dann nach dem Compressions-Verfahren ge-

wonnen wurden, ist man zu dem Resultate gekommen, daß der Reinheits-Quotient der Füllmasse, welche bei sonst gleichen Umständen nach dem Compressions-Verfahren erzeugt wurde, um $2^1/_2$ Percent höher war, als bei der Füllmasse der gewöhnlichen Saturationsmethode.

Eine Inversion des Zuckers ist nicht nachgewiesen worden, obzwar die Säfte täglich mit Fehling'scher Flüssigkeit geprüft wurden. Daß die comprimirte Kohlensäure wirklich absorbirt wird und nicht verloren geht, beweist der Umstand, daß nicht nur die ganze Menge Kalk, welchen man aus dem Steinmann'schen Kalkofen bekommen hat, zur Saturation angewendet wurde, sondern daß noch ein ziemlich bedeutendes Quantum in Meilern gebrannten Kalkes dem Safte zugesetzt und auf 0·05 Alkalinität ausgesaturirt wurde.

Durch dieses Verfahren rechnet man in Auschitz eine um $^1/_2$ Percent größere Rohzuckerausbeute gegen frühere Jahre mit Hinsicht auf die Durchschnitts-Polarisation der Rüben.

(Wir verweisen die Leser auf den Artikel: »Compressions-Verfahren mit CO_2 unter Hochdruck« von Dr. A. von Wachtel, »Oe. Z.« 1880, S. 279.)

VII.

Die Alkalinität des saturirten Saftes.

Es ist sehr wichtig, zu wissen, wann die Saturation der Säfte als beendet zu betrachten ist, oder wieweit man mit dem Aussaturiren gehen soll. Das empirische Zeichen

ist die sogenannte Flockenprobe bei der ersten und das Curcumapapier bei der zweiten Saturation. Besser ist es, die Arbeiter mit dem Hodek'schen Titrirapparate arbeiten zu lassen, indem man ihnen sagt, wie viel Tropfen zur Farbeveränderung des Saftes nothwendig sind und bis zu welcher Zeit sie danach saturiren müssen. Die Alkalinität des Saftes ist ein Collectivbegriff für das darin nach der Saturation vorhandene freie (oder an CO_2 gebundene) Alkali (Kali und Natron), Ammoniak und den verbliebenen Aetzkalk. Bei Rüben mit großer natürlicher Alkalinität (Kali- und Natronsalze) besteht die schließliche Alkalinität nicht aus Kalk, sondern aus Alkali. Nach den neueren Erfahrungen ist es durchaus nicht nothwendig, daß die Säfte auch Aetzkalk enthalten, wie man früher gedacht hatte, wenn nur die natürliche Alkalinität der Rübensäfte zur Conservirung genügt. Die bei der Verdampfung der Säfte stattfindende Zersetzung von organischen Substanzen geschieht gerade so bei Anwesenheit und durch Einwirkung der Alkalien auf die betreffenden Saftbestandtheile, wie bei Anwesenheit von Kalk.

Die Gesammt-Alkalinität bestimmt man bekanntlich durch Titrirung der Säfte mit einer Normal-Säurelösung und bezieht das Resultat gewöhnlich auf Kalk. Sehr oft ist es aber nothwendig, daß man weiß, wieviel Ammoniak, Alkali und Kalk im Safte enthalten ist, und die betreffenden Untersuchungen können auf folgende Art ausgeführt werden.

Das Ammoniak bestimmt man nach Dr. Hanamann (»De. Z.« 1878, S. 24), wenn man in einem Theile der Probe die Gesammt-Alkalinität und in einem anderen Theile des gekochten Saftes wieder die Alkalinität, welche von Kalk und Alkali herrührt, sucht; die Differenz ergiebt den Gehalt des Saftes an Ammoniak. Der Saft wird zu

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

diesem Zwecke auf einer flachen Schale bis zur Hälfte eingekocht (so lange die entweichenden Wasserdämpfe das Curcumapapier bräunen); dann wird der Saft mit Wasser verdünnt und hierauf seine Alkalinität bestimmt.

Die Bestimmung des Gesammtkalkes geschieht nach der von Dr. Bittmann (»Oe. Z.« 1877, S. 866) anempfohlenen Clark's'schen Methode mit einer titrirten Seifenlösung. Diese wird auf folgende Art zubereitet: 30 Gramm reiner Kaliseife werden in 1000 Kubikcentimeter Weingeist von 56 Grad Tralles gelöst und der Wirkungswerth dieser Lösung in Beziehung auf Kalk mittelst einer Chlorbaryum-Lösung festgestellt. Zu diesem Zwecke werden 0·523 Gramm des Salzes ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destillirtem Wasser zu 1000 Kubikcentimeter gelöst; 100 Kubikcentimeter (entsprechend 0·012 Gramm CaO) bringt man in ein Stöpselglas von circa 200 Kubikcentimeter Capacität, läßt aus der Bürette von der Seifenlösung einfließen, schließt die Flasche, schüttelt durch einige kräftige rasche Bewegungen von unten nach oben und setzt diese Operation, indem man schließlich nur noch $^1/_{10}$ Kubikcentimeter zutröpfeln läßt, so lange fort, bis die charakteristische Schaumbildung bleibend eingetreten ist. Nunmehr liest man die verbrauchten Kubikcentimeter ab und verdünnt die Seifenlösung derart, daß zur Zersetzung von 0·012 Gramm CaO (= 100 Kubikcentimeter der Chlorbaryum-Lösung) gerade 45 Kubikcentimeter derselben erforderlich sind.

Zur Untersuchung bringt man 2 Kubikcentimeter des saturirten Saftes mittelst Pipette in ein mit Stöpsel versehenes Glas, giebt 100 Kubikcentimeter destillirten Wassers zu und titrirt mit der Seifenlösung bis zur Schaumbildung. Zur Berechnung des Gesammtkalkes dient die folgende Tabelle.

Tabelle von Dr. Bittmann,

welche bei Anwendung von 2 Kubikcentimeter Saft direct den Gehalt an Gesammtkalk in Percenten angiebt.

Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk	Kubikcentimeter Seifenlösung	Percent Gesammtkalk
0·1	0 00125	1·0	—	0·1	0·00130	11·0	0·1200	0·1	0·00140	21·0	0·2530	0·1	0·00150	31·0	0·3930
0·2	0·00250	2·0	—	0·2	0·00260	12·0	0·1330	0·2	0·00280	22·0	0·2670	0·2	0·00290	32·0	0·4080
0·3	0·00375	3·0	0·0200	0·3	0 00390	13·0	0·1460	0·3	0·00420	23·0	0·2810	0·3	0·00430	33·0	0·4220
0·4	0·00500	4·0	0·0325	0·4	0·00520	14·0	0·1590	0·4	0 00560	24·0	0·2950	0·4	0·00570	34·0	0·4370
0·5	0·00625	5·0	0·0450	0·5	0·00650	15·0	0·1720	0·5	0·00700	25·0	0·3090	0·5	0 00720	35·0	0·4510
0·6	0·00750	6·0	0·0570	0·6	0·00780	16·0	0·1850	0·6	0·00840	26·0	0·3230	0·6	0·00870	36·0	0·4660
0·7	0 00875	7·0	0·0700	0·7	0·00910	17·0	0·1990	0·7	0·00980	27·0	0·3370	0·7	0·01010	37·0	0·4810
0·8	0·01000	8·0	0·0825	0·8	0·01040	18·0	0 2120	0·8	0·01120	28·0	0·3510	0·8	0·01160	38·0	0·4950
0·9	0 01125	9·0	0·0950	0·9	0·01170	19·0	0·2260	0·9	0·01260	29·0	0·3650	0·9	0·01310	39·0	0·5090
		10·0	0·1075			20·0	0·2390			30·0	0·3790			40·0	0·5230

Die Bestimmung des freien Kalkes und die Trennung der Aetzalkalien vom Aetzkalk geschieht nach Pellet durch Ausfällung des Kalkes mit Alkohol. Pellet nimmt zu dieser Bestimmung 50 Kubikcentimeter des betreffenden Saftes und setzt bis 100 Kubikcentimeter Alkohol zu; Bittmann nimmt dagegen nur 10 Kubikcentimeter Saft und versetzt ihn mit 40 Kubikcentimeter 90percentigem Alkohol.

Nach den von Pöleke & Softmann (»Z. f. R.« 1878, S. 651) gemeinschaftlich durchgeführten zahlreichen Versuchen geht aber klar hervor, daß in keinem Falle eine Ausscheidung sämmtlichen freien Kalkes bei Anwendung des dreifachen Volumens Alkohol stattgefunden hatte, daß vielmehr erhebliche Mengen desselben im Filtrat gelöst bleiben. Die Ausfällung von Kalk ist verschieden je nach der Concentration der Zuckerlösungen und deren höherem oder geringerem Kalkgehalt. Pöleke & Softmann sind dadurch zu dem Resultate gekommen, daß die Methode Pellet's, welche durch Bittmann modificirt und empfohlen wurde, keine richtigen Zahlen für Kalk und Kali liefert, da die Ausfällung sämmtlichen Aetzkalkes nicht gelingt und der in Lösung verbleibende Kalk als Kali gefunden werden muß.

In Folge dessen kennen wir bis jetzt leider keine verläßliche Methode, durch welche man rasch den Aetzkalk und Alkali für sich bestimmen könnte; es verbleibt daher nur die Gewichtsanalyse. Zu diesem Zwecke werden (je nach dem Kalkgehalte des Saftes) 200, 500 bis 1000 Gramm Saft verascht und in der Asche, wie üblich, der Kalk bestimmt; ein anderer Theil des Saftes wird stark eingedampft und darin die Alkalien nach der Methode von Prof. Stolba (»Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 15) durch Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol bestimmt. Nach den früher angeführten Methoden werden Alkalien, Aetzkalk,

Ammoniak und gebundener Kalk durch einfache Berechnung bestimmt, und zwar: die Gesammt-Alkalinität durch Titration mit einer Normalsäure; Ammoniak durch Kochen und Titration; Alkalien nach Stolba; die Gesammt-Alkalinität minus Ammoniak + Alkalien giebt den Aetzkalk; der Gesammtkalkgehalt nach der analytischen Methode bestimmt minus Aetzkalk giebt die Menge des gebundenen Kalkes.

Ist die Alkalinität des filtrirten Dicksaftes abnormal groß und giebt das oxalsaure Ammoniak, dem Safte zugesetzt, einen Niederschlag, so ist damit bewiesen, daß entweder schlecht aussaturirt wurde, oder falls die Alkalinität des saturirten Saftes normal war (z. B. 0·04), daß die Knochenkohle unwirksam ist (wenn sie schon so abgenützt und arm an Stickstoffkohle ist, oder zu viel kohlensauren Kalk, den man bei deren Wiederbelebung nicht entfernt hatte, enthält). Die früher vertheidigte Ansicht, daß der Kalk in der Alkalinität der Füllmassen und Syrupe vertreten sein muß, hat sich durchaus nicht bestätigt; bei genügender natürlicher Alkalinität halten sich die Säfte ausgezeichnet, die Füllmasse giebt ganz befriedigende Ausbeute und auch die Nachproducte krystallisiren ganz gut. Wenn bei einer gut geführten Saturation bei entsprechender Kalkzugabe alle schädlichen, als Ferment wirkenden organischen Stoffe entfernt wurden, so sind die Säfte feurig, ohne eine Spur von Kalk enthalten zu müssen. Gerade so wie der Kalk die organischen Substanzen beim Kochen und Verdampfen der Säfte zersetzt, wobei Ammoniak entweicht, gerade so wirken die Alkalien, wie man sich überzeugen kann, wenn man die Säfte, die keine Spur von Kalk zeigen, kocht oder verdampft. Ebenso wird auch der Invertzucker, wenn dieser im Rübensafte enthalten wurde, während des Kochens durch Einwirkung von Alkalien zersetzt. Die Furcht,

daß der Zucker beim Kochen der Säfte mit Alkalien bei Abwesenheit von Kalk zersetzt wird, ist gänzlich unbegründet. Durch Sostmann wurde nachgewiesen, daß der Zucker beim Kochen mit Alkalien erst bei solchen Umständen zersetzt wird, die während der fabrikativen Behandlung der Säfte gar nicht vorkommen; es wurde von ihm bestätigt, daß bei längerem Kochen der Säfte mit Alkalien die Arabinsäure, Proteïnsubstanzen und Invertzucker so verändert und theilweise zersetzt werden, daß sie bei der nachfolgenden Filtration über Knochenkohle absorbirt werden können. Manchmal steigt aber die natürliche Alkalinität der Säfte so hoch, daß sie verschiedene Calamitäten hervorrufen kann; es sind das: das Schwerkochen der Säfte im Vacuum, salzreicher Zucker, welcher nicht rendementirt, schlechte Krystallisation der Nachproducte u. s. w. In solchem Falle muß man zu einem außergewöhnlichen Mittel greifen, und das ist die Phosphorsäure, welche man mit Erfolg anwenden kann (siehe »Diverse Mittel zum Entkalken des saturirten Saftes« weiter in diesem Werke). So z. B. wurde in einer Zuckerfabrik bei Prag (Campagne 1879—1880) bei Analyse des Dicksaftes von 42 Percent Blg. folgende Zusammensetzung gefunden:

	I.	II.
Gesammt-Alkalinität des Dicksaftes	0·207 Perc.	0·179 Perc.
darin Alkalien	0·140 »	0·151 »
» Kalk + Ammoniak . . .	0·067 Perc.	0·028 Perc.

Beim Kochen und Verdampfen der Säfte werden bekanntlich organische Substanzen zersetzt, dafür aber auch organische Säuren frei gemacht; diese verbinden sich theilweise mit dem anwesenden Kalk auf lösliche Kalksalze, wodurch die Alkalinität der Säfte heruntergeht, so daß sogar statt alkalinischer, saure Reaction entstehen kann, bei welcher die Inversion des Zuckers möglich ist. Aus diesem Grunde

empfiehlt Pellet (»Z. f. R.« 1878, S. 818 aus »Journal des fabr. de sucre« 19, 33) folgende unten beschriebene Behandlung der saturirten Säfte behufs Herstellung einer bestimmten Alkalinität, da nach ihm gute Füllmassen, welche hohe Ausbeuten liefern, auf die ursprüngliche Dichtigkeit von 1·040 (10 Percent Blg.) gebracht, im Mittel 0·1 bis 0·08 Gramm Alkalinität (in Kalk ausgedrückt) im Liter enthalten. Diese Alkalinität rührt in den meisten Fällen nur von Kali und Natron her. Schlechte Füllmassen sind neutral oder sogar sauer, oder aber sehr stark kalk-alkalisch.

Pellet theilt die saturirten Säfte in vier Arten, und zwar in:

1. stark alkalische Säfte ohne Spuren von Kalk;
2. schwach alkalische Säfte ohne Spuren von Kalk;
3. alkalische Säfte mit freiem oder gebundenem Kalk, und
4. wenig alkalische Säfte mit freiem oder gebundenem Kalk.

Im ersten Falle ist es öfters sehr gut, einen Theil dieser Alkalinität durch Schwefelsäure zu neutralisiren und nur 0·25 bis 0·30 (im Liter) übrig zu lassen. Jedenfalls aber ist es gerathen, vor dem Säurezusatz den Verlauf der Alkalinität in den concentrirten Producten zu verfolgen. Die Syrupe sollen bei Verdünnung auf 1·040 Dichte 0·15 bis 0·20 und die Füllmassen ebenso 0·1 bis 0·008 enthalten; der Säurezusatz empfiehlt sich, wenn die Alkalinität diesen Gehalt viel überschreitet.

Im zweiten Falle, bei schwacher Alkalinität und in Abwesenheit von Kalk setzt man, nach der Alkalinität des Dicksaftes oder der Füllmasse, 1 bis 3 Kilogramm kaustisches Natron auf 200 Hektoliter Dicksaft zu, und zwar im Verdampfapparat oder beim Kochen.

Im dritten Falle nimmt man eine Probe zweimal saturirten, unfiltrirten Saftes, filtrirt, bestimmt den Gesammtkalk nach der früher angeführten hydrodimetrischen Methode, fügt Phosphorsäure-Lösung zu, um allen Kalk zu fällen, filtrirt und bestimmt die verbleibende Alkalinität, welche von Alkalien herrührt. Findet man nur 0·1 oder 0·15, so ist Natron bis zu 0·20 oder 0·30, also etwa 3 bis 6 Kilogramm auf 100 Hektoliter Füllmasse zuzusetzen. Man hat vor dem Filtriren des zweimal saturirten Saftes die nöthige Menge Phosphorsäure zugesetzt, um den hydrodimetrisch gefundenen Kalk auszufällen, welcher Niederschlag mit dem kohlensauren Kalk abgeschieden wird. Sind Alkalien vorhanden, so kann der freie Kalk immer durch Kohlensäure weggenommen werden. Auch kaustischer Natron kann vor dem Filter und sogar vor der Saturation zugesetzt werden. Es bildet sich ausfallender kohlensaurer Kalk und das Natron wird frei. Man läßt die Phosphorsäure weg.

Im vierten Falle behandelt man die saturirten Säfte durch Zusatz von kaustischem Natron allein, um bei der zweiten Saturation vor dem Filtriren und nach dem kurzen Durchleiten von Kohlensäure einen Niederschlag von Kalksalzen zu erhalten.

Pellet betrachtet die Gegenwart des freien oder gebundenen Kalkes in den Säften nach der zweiten Saturation als einen der größten Uebelstände in der Zucker-Fabrikation, und zwar aus folgenden Gründen (»Z. f. Z. in Böhmen« 1879, S. 188): »Ist der Kalk in gebundenem Zustande im Safte vorhanden, so wird er fast ganz in die Nachproducte übergehen, und ist die Menge dieser Base erheblich, so resultiren Nachproducte, aus denen es schwierig ist, Zucker zu gewinnen. Wenn dagegen der Kalk alkalisch, das heißt frei bleibt, so wird ein Theil von der Knochen-

kohle absorbirt, der andere für den Augenblick die Alkalinität des Saftes aufrecht erhalten; diese Alkalinität wird jedoch nach und nach in Folge der Concentration und der Filtration abnehmen, und man wird mitunter Neutralität und später eine leicht saure Reaction wahrnehmen können. Die Nachproducte können dann in Gährung übergehen, und die Ausbeute an Zucker wird schließlich eine geringe sein. In jeder Beziehung ist es also nothwendig, den Kalk, unter welcher Form er auch erscheinen mag, aus den Producten der Fabrikation zu entfernen.«

VIII.

Diverse Mittel zum Entkalken des saturirten Saftes.

Nach einer unvollständigen Saturation verbleiben oft im saturirten Safte große Mengen freien Kalkes, welche bei der nachfolgenden Filtration fast die ganze Absorptionskraft der Knochenkohle in Anspruch nehmen. Da alle übrigen künstlichen Entkalkungsmittel für diesen Zweck zu kostspielig sind, so kann der Fehler nur durch eine rationell eingerichtete und ordentlich durchgeführte Saturation gut gemacht werden. Es kommen aber manchmal Fälle vor, wo der sonst sehr gut aussaturirte Saft viele organische, durch Saturation und Filtration nicht vollständig zersetzbare Kalksalze enthält, welche dann das Schwerkochen und andere Unannehmlich-

keiten verursachen. Zum Entkalken der Säfte, sowie um organische Kalksalze zu zersetzen, hat Scheibler (»Oe. Z.« 1872, S. 213) die Phosphorsäure anempfohlen. Als Beispiel von günstiger Wirkung der Phosphorsäure auf die Entkalkung und Krystallisation führt Scheibler Folgendes an: Zu einer alten, normal eingekochten Melasse, aus welcher kein Zucker mehr auskrystallisirt, hat er so viel Phosphorsäure zugesetzt, als nöthig war, um allen Kalk bis auf einen kleinen Rest auszufällen, dann wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat wieder genau auf die ursprüngliche Dichtigkeit der Melasse eingedampft; nach längerem Stehen krystallisirte eine ansehnliche Menge Zucker in schönen großen Krystallen (Candis) aus. Diesen günstigen Einfluß der Phosphorsäure auf die Krystallisation des Zuckers erklärt Scheibler dadurch, daß die organischen Kalk-Verbindungen, welche als starke Melassenbildner bekannt sind, zersetzt werden, und daß die ausgeschiedenen organischen Säuren die freien oder an Kohlensäure gebundenen Alkalien neutralisiren, wodurch ihre melassenbildende Kraft wesentlich vermindert wird.

Die Wirkung der Phosphorsäure bezieht sich danach 1. auf die Beseitigung eines Nichtzuckerstoffes; 2. auf die Neutralisation von Alkalien und 3. auf den Umstand, daß die mit Phosphorsäure entkalkten Melassen bei gleicher Concentration dünnflüssiger sind, als die ursprüglichen, und daß dadurch der in der Melasse vorhandene Zucker krystallisationsfähiger gemacht wird. Die Phosphorsäure fällt nach Scheibler immer etwas weniger als drei Aequivalente Kalk aus, der fehlende mehr oder weniger große Rest ist ersetzt durch eine organische stickstoffhaltige Verbindung, eine organische Base; außerdem enthält der Niederschlag mechanisch gefällte Farbstoffe.

Die Phosphorsäure kann nach Scheibler dem Safte zugesetzt werden: 1. gleich nach der Saturation, wenn man die Knochenkohle der Dünnsaft-Filtration mit der Rolle der Entkalkung verschonen will, oder 2. nach der Filtration des Dünnsaftes vor dessen Verdampfung im Robert'schen Apparate, oder 3. wenn man den Kalk zur Zersetzung der organischen Stoffe bei der Verdampfung für unentbehrlich hält, oder im Falle die natürliche Alkalinität zur Conservirung des Dünnsaftes nicht genügend groß ist, erst nach der Verdampfung, also zum unfiltrirten Dicksafte, oder endlich 4. zum filtrirten Dicksafte vor dessen Verdampfung auf Füllmasse, wenn man auf die Knochenkohle keine Rücksicht nimmt.

Ist die Saturation gut eingerichtet und rationell geführt, so ist der Phosphorsäurezusatz nur in Ausnahmsfällen anzurathen, da der Preis dieses Entkalkungsmittels doch zu hoch ist. Eine Ausnahme tritt bei alkalischen Rüben ein, wo dann die Menge der löslichen organischen Kalksalze so bedeutend ist, daß das Verkochen der Säfte und die Krystallisation dadurch erschwert werden.

Dort, wo man nur einmal saturirt, kann man die Phosphorsäure nach der Saturation dem Safte in der Rinne von den Schlammfilterpressen tropfenweise zusetzen; dann ist es aber höchst gefährlich, mit der Temperatur des Saftes beim Saturiren zu hoch zu gehen, weil sonst die Gefahr der Zuckerinversion sehr nahe liegt. Der entstandene Niederschlag ist voluminös und muß entweder durch Absetzenlassen in einer Pfanne oder Reserve, oder durch Filterpressen entfernt werden, damit der Saft mechanisch rein zur Filtration kommt. Ein kleiner Theil des Niederschlages, im Falle er auf die Knochenkohle kommt, schadet nicht und läßt

sich leicht beim Waschen derselben entfernen; den abgesetzten Schlamm läßt man in den Saturateur ab.

Dort, wo man der doppelten Saturation huldigt, ist es angezeigt, die Phosphorsäure erst zum unfiltrirten Dicksafte zuzusetzen, weil man die Säure bei so hoher Temperatur des doppelt saturirten und gekochten Saftes nicht zusetzen darf. Am besten wäre es, die Phosphorsäure dem verkochten Dünnsafte (also dem unfiltrirten Dicksafte) in dem Momente tropfenweise zuzusetzen, wie er aus dem Robert'schen Dicksaftkörper abgelassen wird, wobei zugleich die Temperatur des Saftes so niedrig ist, daß die Inversion nicht so leicht stattfinden kann.*) Dann wird der Saft in den Saftreserven vor der Filtration aufgekocht, damit sich der Niederschlag vollständiger und flockiger ausscheidet, läßt absetzen und filtrirt den klaren Saft wie gewöhnlich. Der Phosphorsäurezusatz richtet sich nach der Alkalinität des filtrirten Dicksaftes; dieser darf nämlich eine gewisse Normalität nicht überschreiten, was aus dem Umstande zu ersehen ist, daß diejenige Füllmasse die größte Ausbeute liefert, welche eine normale Alkalinität besitzt, wie Pellet in neuerer Zeit constatirt hat. Der Gehalt der Säfte an organischen Kalksalzen steigt besonders, wenn man mit der Campagne bis in das späte Frühjahr hinauskommt, wo die Rübe schon theilweise angegriffen ist und Invertzucker enthält; das Quantum des Kalkes übersteigt manchmal in solchen Fällen die ganze Alkalinität.

Scheibler zählt die Vortheile der Phosphorsäurezugabe behufs Entkalken der Säfte in folgenden Punkten auf:

*) Siehe: „Ueber die Einwirkung der Mineralsäuren auf den Zucker in Gegenwart der in den Rübensäften und Syrupen sich vorfindenden organischen Salze". Von E. Feltz („De. Z." 1874, S. 47).

1. Beseitigung nicht allein des Kalkes, sondern auch gewisser mit dem Kalk ausfallender organischer Nichtzuckerstoffe aus den Zuckersäften.

2. Verminderte Melassenbildung in Folge des kleiner gewordenen Nichtzuckergehaltes und der verringerten Alkalinität.

3. Leichteres Kochen der Säfte und dadurch ermöglichte höhere Concentration derselben und vermehrte Zuckerausscheidung.

4. Reinerer Geschmack der Füllmassen und Producte.

5. Eventuelle Nichtbelastung der Knochenkohle mit der Aufgabe der Entkalkung, wodurch die Kohle in ihren anderen Functionen länger wirksam bleibt.

6. In Folge dessen Ersparniß an Salzsäure bei Wiederbelebung dieser kalkärmeren Kohle.

Daß die Entkalkung der Säfte bei einer genügenden natürlichen Alkalinität sehr vortheilhaft ist, erscheint auch aus den in der neuesten Zeit von Pellet (»Z. f. Z. in Böhmen« 1879, S. 87) gemachten Beobachtungen über die Absorption der organischen Kalksalze durch die Knochenkohle; er hat gefunden, daß die organischen Kalzsalze bei Anwesenheit von Kali leichter, bei Anwesenheit von freiem Kalke aber nur ganz unbedeutend von der Knochenkohle absorbirt werden; im ersten Falle wird zugleich das Kali, im zweiten der Aetzkalk in größerer Menge absorbirt.

Statt der Phosphorsäure wird gewöhnlich und mit Vortheil saurer phosphorsaurer Kalk oder saures phosphorsaures Ammoniak angewendet.

Auch wurde die Phosphorsäure vor der Kalkzugabe zum Rohsaft zugesetzt (auf 15 Hektoliter Saft 5 Liter 22 Grad B. Phosphorsäure-Lösung bei 60 bis 65 Grad

Temperatur) und nach der Angabe von Dr. Vibrans (»Oe. Z.« 1875, S. 429) u. A. war das Resultat sehr günstig, da sich der Quotient der erzeugten Füllmasse verbessert hat und die Ausbeute größer geworden ist. Der Phosphorsäurezusatz in diesem Stadium der Fabrikation hat aber nur dann einen Werth, wenn der Rohsaft (was aber selten vorkommt) eine neutrale oder alkalinische Reaction zeigt. Nach Stohmann scheiden und verarbeiten sich solche Säfte sehr schlecht; diese Calamität wird durch eine künstlich erzeugte saure Reaction aufgehoben. Die Phosphorsäure setzt man in einem solchen Falle nach Scheibler entweder gleich bei der Diffusion oder im Saturateur vor der Kalkzugabe zum Safte, bis die schwachsaure Reaction zum Vorschein kommt. Dabei scheiden sich gleichzeitig verschiedene, im sauren Safte unlösliche Stoffe aus.

Von den anderen bis jetzt anempfohlenen, aber theuren, aus diesem Grunde meist sehr selten in der Praxis angewendeten Entkalkungsmitteln führen wir nach R. Wagner (»Handbuch der chem. Technologie« 1873, S. 57) folgende auf:

Die Oxalsäure; diese würde zum Entkalken sehr passend sein, da das Calciumoxalat in der Zuckerlösung unlöslich ist; sie ist jedoch zu theuer und der feine Niederschlag setzt sich nur sehr langsam ab.

Oel- und Stearinsäure; diese mit einer Zuckerkalk-Lösung zusammengeschüttelt, entziehen derselben schon in der Kälte den Kalk vollständig.

Auch Magnesiumsulfat, nach dem Vorschlage von Morgenstern, hat man zum Entkalken des Zuckersaftes angewendet, wobei die abgeschiedene Magnesia einen Theil der verunreinigenden und färbenden Substanzen des Saftes mitnimmt.

Zum Entkalken und zugleich zum Entsalzen des Rübensaftes hat Frickenhaus die Fluorwasserstoffsäure anempfohlen.*) Auch schweflige Säure wurde schon oft zum Entkalken der Säfte angewendet (in der neuesten Zeit bei Mayer's Kieselfiltration).

IX.

Der Effect der Saturation.

Der Effect der Saturation (resp. der Einfluß der Temperatur, des Kalkes und der sogenannten Flächen-Attraction) wird gewöhnlich nur indirect bestimmt, indem man einfach die Reinheits-Quotienten des Rohsaftes und des saturirten Saftes bestimmt und aus der Differenz die Menge der entfernten Nichtzuckerbestandtheile berechnet. Durch ähnliche Versuche wurden von Weiler, Bodenbender, Gundermann u. A. indirect der Saturations-Effect bestimmt, und man hat gefunden, daß durch die Saturation 30 bis 72 Percent der im Safte enthaltenen Nichtzuckerbestandtheile (organische + mineralische Stoffe) entfernt werden können. Von den ausgeschiedenen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes rechnet man durchschnittlich 70 Percent auf organische und 30 Percent auf mineralische Stoffe. Die indirecte Bestimmung der Saturationswirkung aus der Differenz der Reinheits-Quotienten des Rohsaftes und des saturirten Saftes wollen wir hier an einem Beispiele erklären.

---

*) Zenischek's „Deffecation".

Der Diffusionssaft hätte z. B.:

7·60 Grad Blg.,
6·12 Perc. Zucker,
1·48 Perc. Nichtzucker,
80·5 Reinheits-Quotient.

Auf 100 Theile Zucker kommen 24·1 Theil Nichtzucker.

Derselbe Saft nach der Saturation:

6·45 Grad Blg.,
5·70 Perc. Zucker,
0·75 Perc. Nichtzucker,
88·3 Reinheits-Quotient.

Auf 100 Theile Zucker kommen 13·1 Theil Nichtzucker.

Durch die Saturation wurden also 24·1—13·1 = 11·0 Theile Nichtzuckerstoffe per 100 Theile Zucker oder 45·6 Percent ursprünglich im Diffusionssafte enthaltene Salze ausgeschieden.

Die Wirkung der Saturation hat Mategczek (»Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 589) durch Analyse des Saftes vor und nach der Saturation auf ähnliche Art bestimmt und in folgenden Tabellen zusammengefaßt:

	Vor der Saturation	Nach der Saturation mit 2·83 % Kalk (auf die Rübe gerechnet)
Specifisches Gewicht	1·0415	1·03615
Saccharometrische Trockensubstanz	10·328 %	9·03800 %
Saccharometer: Wassergehalt	89·672 %	90·962 %
Saccharometer: Zucker	8·504 „	7·897 „
Saccharometer: Nichtzucker	1·824 „	1·141 „
	100·000 %	100 000 %
Acidität, resp. Alkalinität	0·026 %	0·0728 %
100 Theile Zucker sind verunreinigt mit saccharometrischem Nichtzucker	21·448 „	14·448 „

	Vor der Saturation	Nach der Saturation mit 2·83 % Kalk (auf die Rübe gerechnet)
Wirkliche Trockensubstanz	9·987 %	8·882 %
Wasser	90·013 %	91·118 %
Zucker	8·504 „	7·897 „
Mineralische Stoffe	0·269 „	0·292 „
(darin Kalk)	—	(0·061) „
Organische Stoffe	1·214 „	0·693 „
	100·000 %	100·000 %
100 Theile Zucker sind verunreingt mit: mineral. Stoffen	3·168 %	3·703 %
darin Kalk	—	(0·774) „
organ. Stoffen	14·275 „	8·775 „
Summa	17·443 %	12·478 %
100 saccharometrischen Percenten entspricht wirkliche Trockensubstanz	96·69 %	98·26 %
100 saccharometrischen Percenten Nichtzucker entspricht wirklicher	66·6 „	60·7 „
Kalkgehalt in Percenten von der Alkalinität	—	84·0 „

Berechnet man nun den Saturations-Effect, so sind von dem saccharometrischen Nichtzucker nach entsprechender Correction des Kalkgehaltes auf die Saccharometer-Anzeige 49·5 Percent und vom wirklichen Nichtzucker (ohne Kalk) 32·91 Percent entfernt worden. Im saturirten Safte beträgt die Menge der mineralischen Stoffe (ohne Kalk) um 7·55 Percent und die der organischen Stoffe um 38·529 Percent weniger, wurden demnach durch die Saturation ausgeschieden.

Alle diese und ähnliche indirecte Bestimmungen der Saturationswirkung sind mehr oder weniger nur annähernd richtig, wie überhaupt jede indirecte Bestimmung mehr oder weniger mit Fehlern behaftet ist. Direct kann der Saturations-Effect dadurch bestimmt werden, wenn man die aus

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

dem Safte ausgeschiedenen Nichtzuckerbestandtheile ermittelt. Gewöhnlich wird zu diesem Zwecke eine bestimmte Menge Schlammes in einem Platintiegel verascht und der Rückstand abwechselnd so lange mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme zu constatiren ist. Aus der Differenz im Gewichte des Schlammes vor und nach dem Glühen wird die Menge organischer Stoffe berechnet. Diese Methode ist zwar sehr einfach, aber eben so fehlerhaft, da die beiden Bestimmungen, directe (Mineralstoffe), sowie die indirecte (organische Stoffe), falsch sind. Durch die obenerwähnte Procedur mit kohlensaurem Ammoniak wird nicht nur der freie, sondern auch der an die organischen Stoffe gebundene Kalk, Magnesia ꝛc. in die kohlensauren Verbindungen übergeführt und erhält dann in der Asche mehr Kohlensäure, als in der Substanz ursprünglich vorhanden war.

Die nach dieser Art gefundene Menge organischer Stoffe wird demnach zu niedrig und die der mineralischen zu hoch ausfallen. Aus diesem Grunde müssen zwei Kohlensäure-Bestimmungen vorgenommen werden, und zwar 1. in der Substanz vor dem Veraschen, um zu wissen, wie viel Kohlensäure wirklich darin enthalten ist, und 2. in der resultirenden Asche. Die Ausführung dieser verbesserten Methode der Aschenbestimmung erklärt am besten ein von Mategczek (»Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 589) angeführtes Beispiel. Der Kohlensäuregehalt der Trockensubstanz eines Saturationsschlammes betrug 28·443 Percent. Ein abgewogenes Quantum, z. B. 6·2125 Gramm Trockensubstanz, in denen 1·7670 Gramm Kohlensäure nach dem Obigen sein müssen, wurde unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel verascht und in den hierbei erhaltenen 4·0680 Gramm Asche 1·3227 Gramm Kohlensäure gefunden, somit also um

1·7670—1·3227 = 0·4443 Gramm weniger, als in der Trockensubstanz ursprünglich war. Die wahre Menge der mineralischen Stoffe beträgt demnach 4·0680 + 0·4443 = 4·5123 Gramm und die der organischen Stoffe 6·2125—4·5122 = 1·7002 Gramm. Auch diese Methode ist besonders hinsichtlich der Menge der organischen Stoffe nicht ganz richtig, da die Zahl für denselben durch die Gegenwart von Wasser, freiem oder an Kohlensäure, Wasser u. s. w. gebundenen Kalk solchen Einfluß erleidet, daß keineswegs direct Glühverlust gleich organischer Substanz gesetzt werden kann. Um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, bestimmte Stammer (»De. Z.« 1872, December-Heft) daher Wasser, Kalk und Kohlensäure vor und nach dem Glühen und nach dem Ueberleiten von Kohlensäure, und versuchte, nachdem alle Angaben erlangt worden waren, die organische Substanz daraus zu berechnen. Es ergab sich aber, daß bei dem Gemisch von Kalk-Verbindungen, welche im Schlamme enthalten sind, das Ziel auf einem zu indirecten Wege gefunden wird. Stammer bestimmt daher die organischen Substanzen direct auf folgende Art:

Eine kleine Menge (2 Gramm) des getrockneten Schlammes wurde mit Wasser zerrieben und in verdünnter Mischung einem Strome von Kohlensäure unterworfen, das saturirte Gemisch aufgekocht, abfiltrirt und in dem Filtrat nebst Waschwassern durch Eindampfen und vollkommenes Austrocknen des Wasser-Extracts direct bestimmt. Nach dem Einäschern wurde hiervon der Gehalt an unverbrennlichem Rückstand abgezogen, andererseits wurde das (neutrale) Unlösliche ebenfalls vollkommen getrocknet, dann geglüht und so die nicht in Lösung gegangenen organischen Stoffe gefunden. Die Summe dieser beiden Bestimmungen lieferte die gesuchte Menge organischer Stoffe, von denen nach Berech-

nung auf frischen Schlamm, dessen bekannter Zuckergehalt abzuziehen ist, um auf diese Weise den organischen Nichtzucker zu erhalten.

Um den Saturations-Effect nach dieser Stammer'schen Methode zu bestimmen, ist eine genaue Angabe der Menge des aus einem verarbeiteten Rübenquantums erzielten Scheideschlammes, sowie die Kenntniß mindestens annähernder Zusammensetzung der Rüben erforderlich.

Stammer erhielt bei den nach seiner Methode ausgeführten Versuchen folgende Zahlen, welche sämmtlich Percente vom Rübengewichte darstellen.

	Herkunft	Kalk, verwandt zur Scheidung	Erhaltener Scheideschlamm	Ausgeschiedener org. Nichtzucker	Ausgeschiedene unorg. Stoffe	Außerdem Zucker
		Percent	Percent	Percent	Percent	Percent
I.	Diffusion	$^2/_3$	3·1	0·413	0·074	0·163
II.	„	1	4·2	0·497	0·100	0·220
III.	Pressen	1·1	6·0	1·010	0·143	0·253

Um nun aus diesen Zahlen die Verbesserung des Reinheits-Quotienten zu erhalten, ist die wirkliche Zusammensetzung der Rohsäfte zu Grunde zu legen; diese betrug durchschnittlich für:

Wirkliche	Trockensubstanz	Zucker	Reinheit
I und II	15·3	13·27	87·7
III	15·1	13·39	88·6

Rechnet man für alle drei Fälle 92 Percent Saftgewinn, so ergiebt sich, daß für 100 Theile Rüben in den Saft gelangten

bei I u. II . 12·2 Thle. Zucker u. 1·87 Thle. Nichtzucker,
» III . 12·3 » » » 1·60 » »

und daß der in den Schlamm gebrachte Nichtzucker von diesen Mengen für I 26 Percent, für II 32 Percent und für III 72 Percent (?) beträgt.

Noch muß aber von dem ausgeschiedenen Nichtzucker derjenige Antheil in Abzug gebracht werden, welcher auf den gleichzeitig ausgeschiedenen Zucker fällt, da dieser ja in Form von Saft im Schlamme enthalten ist. Nach dieser Correction findet man, daß der Nichtzucker, um welchen effectiv der Saft gereinigt worden ist, bei I 25 Percent, bei II 30 Percent und bei III 66 Percent des im reinen Rübensafte enthalten gewesenen betragen hat und daß dadurch die Reinheit

bei I von 87·7 auf 89·6
» II » 87·7 » 90·4
» III » 88·6 » 96·4 (?)

} gestiegen ist.

Bei III ist die Verbesserung in dem Quotienten so auffallend groß, daß er auf einen Fehler in der Bestimmung deutlich zeigt. Dieser Fehler liegt in den bei allen anderen als Diffusionssäften unvermeidlichen Fasern, welche in den Schlamm gelangen und das Gewicht der darin enthaltenen organischen Substanzen erhöhen, welche irrthümlich als aus dem Safte ausgeschiedene Stoffe in der Analyse und daraus sich ergebenen Berechnung des Saturations-Effectes figuriren.

Diese Zahlen, welche wir nach Stammer angeführt haben, beziehen sich auf ältere Scheidungsverfahren, d. h. ohne jede Saturation des Schlammes, und es ist für uns daher nur die Methode der Bestimmung von Saturationswirkung wichtig, nach welcher man sich in jedem praktischen Falle, wo es sich um eine genaue Constatirung der Saftreinigung handelt, richten könnte.

Es wurde schon früher angedeutet, daß das Zusetzen des Kalkes zum kalten Safte fehlerhaft ist, weil dadurch die coagulirbaren Eiweißstoffe in der Lösung gehalten werden;

einen Beweis einer geringeren Wirkung der Saturation, wenn der Kalk zum kalten Saft zugesetzt wird, liefern folgende vergleichende Versuche (»Jahresbericht über die Fortschritte der Zucker-Fabrikation« 9, S. 275):

1. Der Rohsaft wurde auf 82 Grad C. erwärmt, dann 1 Percent Kalk zugesetzt und aufgekocht; auf 100 Theile Zucker enthielte der

	Rohsaft	geschiedene Saft
lösliche Salze	3·11	3·64
unlösliche Salze . . .	1·23	2·56 (darin 1·95 Kalk)
organische Stoffe . .	12·07	5·67
zusammen Nichtzucker .	16·41	11·87

Es wurden daher durch die Saturation 51 Percent der ursprünglichen, im Rohsafte enthaltenen Nichtzuckerstoffe ausgeschieden.

2. Der zehnte Theil der Kalkzugabe wurde dem kalten Rohsafte zugesetzt, der Rest bei 82 Grad C.; auf 100 Theile enthielte der

	Rohsaft	geschiedene Saft
lösliche Salze	3·14	3·736
unlösliche Salze . . .	1·43	1·827 (darin 1·584 Kalk)
organische Substanzen .	11·87	8·826
zusammen Nichtzucker .	16·44	14·389

Hier wurden nur 25·6 Percent der ursprünglichen, im Rohsafte enthaltenen Nichtzuckerstoffe durch die Saturation ausgeschieden. Weiters ist bekannt, daß die Saturation sehr lange dauert, wenn der Kalk zum kalten Safte zugesetzt wird und daß sie auch mit einem lästigen Schäumen begleitet wird.

Ein gut saturirter Saft filtrirt sich bedeutend besser, als ein schlecht saturirter, weil die einzelnen Saftbestandtheile dadurch absorptionsfähiger werden, so daß man sagen kann, daß der eigentliche Erfolg einer rationell durchgeführten

Saturation nicht nur in dem Saturations-Effecte, sondern auch bei der Filtration weiter zusammenwirkend, in der Reinheit der Füllmasse zu ersehen ist.

Es ist durch Versuche und Erfahrungen bestätigt worden, daß der Effect der Saturation nur dann vollständig erzielt wird, wenn die Saturation selbst bei einem Kalküberschusse möglichst kurz dauert; dabei kommt die sogenannte Flächen-Attraction zur Wirkung. Im Gegentheile, wenn die Saturation zu lange dauert, so kann man zwar den Kalk aus dem Safte gerade so ausfällen, wie im ersten Falle, die Reinheit des Saftes bleibt aber zurück. Den größten Einfluß auf die Reinigung des Saftes äußert die erste Saturation, wo die Flächen-Attraction sehr bedeutend auftreten kann; bei der zweiten Saturation ist die letzte schon ganz unbedeutend, hier hat die Kohlensäure nur den Zweck, den Kalk, nachdem sein günstiger Einfluß auf die Saftbestandtheile während des Kochens beendet ist, zu entfernen.

Dieser Saturations-Effect wird aber im Falle einer übertriebenen Schlammauslaugung, wenn man die Auslauge-Wasser mit dem Safte mischt, bedeutend verringert, da ein Theil der schon ausgefällten Nichtzuckerbestandtheile (besonders die nur mechanisch mitgerissenen) wieder in die Lösung gebracht wird, wie später bei der Besprechung der Schlammauslaugung erwähnt wird.

Daß die Kohlensäure wohl mehr als die bloße Ausscheidung des gelösten Kalkes bezwecken soll, wurde schon von Feltz u. A. mehrmals behauptet, und es wurde von Boivin und Loiseau eine Hypothese aufgestellt, daß der kohlensaure Kalk im Entstehungsmomente die Fähigkeit besitzt, als basische Verbindung $CaOHO$, $CaOCO_2$ mit verschiedenen, im Safte enthaltenen Stoffen unlösliche Verbindungen einzugehen. Leider wurde die Existenz des hypo-

thetischen Körpers $CaOHO$, $CaOCO_2$ durch keine experimentalen Beweise begründet.

Vielleicht verbindet sich die Kohlensäure mit dem Ammoniak, das nach dem Zusetzen des Kalkes zum Safte als Zersetzungs-Product der schon früher angeführten stickstoffhaltigen Substanzen entweicht; das kohlensaure Ammoniak hat die Fähigkeit, nicht nur den freien, sondern auch den gebundenen Kalk auszufällen, wie aus den Analysen des Schlammes bei der Dicksaft-Saturation zu ersehen ist. Nebstdem findet man im Saturationsschlamme auch solche Alkalisalze, die im Stoffe löslich sind, die also nur mechanisch ausgefällt werden konnten.

Nach Prof. Gunning wird bei der Saturation, bei welcher das Kali aus den ursprünglich im Rübensafte enthaltenen Salzen durch Kalk ausgeschieden wird, das Kalisaccharat ($C_{12}H_{21}KO_{11}$) gebildet, ebenso Natronsaccharat. Beide Alkalisaccharate sind feste, im Wasser sehr leicht lösliche, stark alkalische Verbindungen und werden neben organisch-sauren Kali-Verbindungen als Ursache der Melassebildung angesehen. Beim Einleiten von Kohlensäure in Zuckerkalk bildet sich, bevor die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk beginnt, ein weißer Brei, welcher nach Boivin und Loiseau Zuckerkalk-Carbonat sein sollte.

Rondonneau hat aber nachgewiesen, daß dieser Brei nur in Folge der durch den Zucker vermehrten Dichtigkeit der Lösung entsteht, sowie das Gummi, Glycerin oder Dextrin dieselbe Wirkung hervorzubringen vermögen.

Sehr wichtig ist die Thatsache, daß eine Lösung von Zuckerkalk eine ganze Reihe von Substanzen löst, die in Wasser oder Zuckerwasser nur wenig oder gar nicht aufgenommen werden, z. B. kohlensauren, phosphorsauren und oxalsauren Kalk. Die Eiweißstoffe, welche in der Wärme

in alkalischen Flüssigkeiten, also auch in kalkhaltigen löslich sind, werden theilweise bei der Saturation ausgeschieden, die Kohlensäure schlägt nämlich den Aetzkalk nieder und müssen sich in Folge dessen auch die gelösten Eiweißstoffe ausscheiden.

Je langsamer die Saturation verläuft, desto mehr beträgt die schließliche Alkalinität des Saftes, wie Dr. Wachtel (»De. Z.« 1880, S. 486) constatirte. Der Grund hierfür liegt in der Bildnng des dreibasischen Kalksaccharats und in dem Löslichwerden des entstandenen Kalkcarbonats, welches umso größer wird, je mehr davon ($CaCO_3$) vorhanden, je länger die Dauer der Einwirkung und je niedriger die Temperatur des Saftes gehalten wird. Dr. Wachtel meint weiters, daß bei der Saturation, nachdem dreibasisches Saccharat in Folge der angewendeten hohen Temperatur, die nahe an der Kochhitze liegt, anwesend sein mußte, zuerst zweibasisches, dann einbasisches Saccharat entstehe, von welchen beiden bekannt ist, daß 1. zweibasisches Saccharat beim Kochen leicht in einbasischen und dreibasischen Zuckerkalk zerfällt (Boivin und Loiseau), 2. daß einbasisches Saccharat kohlensauren Kalk in bedeutender Menge auflöst und in diesem Zustande beim Kochen in Kalkcarbonat, dreibasischen Zuckerkalk und Zucker zerfällt. Beim Einleiten von Kohlensäure wird also ein Theil des zersetzten dreibasischen Saccharats in der Hitze theilweise regenerirt. Leitet man die Kohlensäure langsam ein, so wird nicht nur dieser Proceß wenig fortschreiten, sondern auch der bereits abgeschiedene kohlensaure Kalk theilweise in Lösung gebracht, und es kann geschehen, daß bei schlechter Saturation ein Moment eintritt, wo die Alkalinität einer Probe wieder zu steigen beginnt, indem die Lösung des Kalkcarbonats rascher vor sich geht als die Carbonisirung. Bei rascher Saturation fallen diese

Bedenken weg, mithin ist letztere vorzuziehen, wie dies übrigens in der Praxis schon längst anerkannt ist.

Beim sogenannten Uebersaturiren wird nach Dr. Wachtel ein großer Theil von kohlensaurem Kalk gelöst und bleibt selbst nach stundenlangem Kochen in Lösung; hierbei können die gelösten Mengen ziemlich bedeutend werden, so daß die occludirten Verunreinigungen von intensiver Farbe frei werden und abermals in die Säfte gelangen.

Ueber die Rolle der Magnesia, welche sie bei der Saturation spielen soll und die in der späteren Alkalinität vorzuherrschen scheint, äußert sich Dr. Wachtel folgendermaßen:

1. Die Magnesia ist eine schwächere Basis als Kalk, Kali und Natron, wird also jedenfalls bei Anwesenheit derselben in Freiheit gesetzt.

2. Magnesia ist, wenn auch wenig, so doch in der Menge im Wasser löslich, daß sie blaue Lackmusreaction giebt; etwas leichter, wenn auch nur unbedeutend, ist dieselbe in Zuckerlösung auflösbar, ebenso das Carbonat derselben.

3. Geht dieselbe mit Rohrzucker keine Verbindung ein, wie C. Bernard und L. Ehrmann bewiesen, und verbleibt also auch aus diesem Grunde in Freiheit, umsomehr, als bei einer etwaigen Saturation die Magnesia als schwächere Base stets durch die kräftigen Basen regenerirt wird.

4. Ist in jedem Kalkstein, welcher zur Scheidung benützt wird, eine kleine Menge dieses Stoffes vorhanden, welche hinreicht, eine geringe Alkalinität des Saftes zu bewirken.

5. Bei möglichst vollständiger Saturation findet man in den erhaltenen Säften immer die Magnesia über den Kalk vorherrschend, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

I. Saturirter Saft:	0·068	Percent	Alkalinität
	0·022	»	Ca O } gefällt
	0·054	»	Mg O } gefällt
II. Saturirter Saft:	0·026	Percent	Alkalinität
	0·003	»	Ca O
	0·0198	»	Mg O

Nach Dr. Wachtel ist nur das gelöste Kalkcarbonat die Ursache des schweren Kochens der Säfte. Beweise:

1. Säfte der schlechten oder langsamen Saturation;
2. übersaturirte Säfte kochen schwer;
3. durch Zugabe von Mineralsäuren werden die Säfte normal;
4. saturirte Zuckerkalk-Lösungen kochen nur dann schwer, wenn sie verhältnißmäßig größere Mengen Kalkcarbonat gelöst enthalten, was man aus dem Kohlensäuregehalt des eingedickten Saftes ermessen kann.

Nach den Analysen der saturirten Säfte enthalten diese immer mehr schwefelsaure Salze, als ursprünglich im Rübensafte enthalten waren; diese werden nämlich nach Dr. Kohlrausch (»Oe. Z.« 1878, S. 69) bei der Saturation gebildet, indem das Saturationsgas schweflige Säure enthält, welche sich im Verlaufe der Fabrikation auf Schwefelsäure oxydirt und besonders mit Kalk auf Gyps verbindet. Da die schwefelsauren Salze einen schädlichen Einfluß auf die Knochenkohle bei der nachfolgenden Filtration der Säfte ausüben, so ist es angezeigt, das Saturationsgas nach Pokorny mit Potasche oder Sodalösung zu waschen.

Sehr oft geschieht es, daß der Saft bei der Saturation stark schäumt und daß man, um dieses lästige Schäumen zu beseitigen, Fette zusetzt. Die Fettsäuren verbinden sich mit Kalk und geben mit diesem unlösliche Verbindungen, welche langsam herausfallen und besonders im Robert'schen

Apparat sich absetzen (De Grobert). Das freigewordene Glycerin, welches im Wasser löslich ist und nicht krystallisirt, wird man nach Dr. Wachtel (»De. Z.« 1880, S. 492) in Gesammtheit in der Melasse vorfinden. Es ist ihm zwar nicht gelungen, in der Melasse das Glycerin nachzuweisen, auch nicht in der Elutionslauge, hingegen hat er im sogenannten Nachlaufe der Melassenspiritus-Raffination Acrolëin (ein Umwandlungs-Product des Glycerins) mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen.

In nachstehender Tabelle haben wir einzelne Reactionen bei der Saturation, so weit sie uns nach den neueren Forschungen bekannt sind, übersichtlich zusammengestellt. Ist man über die Wirkung der Saturation auf einzelne Saftbestandtheile im Klaren, so wird man leicht eine passende und rationelle Methode finden, um den möglichsten Effect zu erzielen. Aus der Tabelle ist zugleich zu ersehen, wie sich die Filtration und Saturation gegenseitig ergänzen.

Bei Verarbeitung salzhaltiger Rüben (besonders wenn sie an Stickstoff reich sind) entstehen bei der Saturation viele organisch-saure Kalk-Verbindungen, die entweder im Wasser leicht löslich sind, oder deren Unlöslichkeit keine absolute ist und die als starke Melassebildner gelten. Wird der Kalk, der an diese organischen Verbindungen gebunden ist, durch Kohlensäure ausgefällt, so entsteht, nachdem der Saft alkalisch ist, organisch-saure Kali-Verbindung.

Nach den neueren Untersuchungen hat sich aber herausgestellt, daß sich diese Verbindungen durch mechanische Flächen-Attraction bei einer rasch beendeten Saturation auch ausfällen lassen, wobei vielleicht das aus Ammoniak und hineinströmender Kohlensäure gebildete kohlensaure Ammoniak eine Rolle mitspielt.

Der Reinigungs-Proceß der Saturation.*)

Zusammengestellt von W. Sykora.

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes, der Temperatur und der sogenannten Flächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
1. Rohrzucker.	Der Rohrzucker findet sich ursprünglich in der Rübe frei neben anderen sogenannten Nichtzuckerstoffen in Wasser aufgelöst; diese wässerige Lösung ist der Rübensaft.	Der Rohrzucker geht mit Kalk Verbindungen ein, welche Kalksaccharate heißen; für die Praxis sind nur zwei: das einbasische und dreibasische von größerer Wichtigkeit. Auf die Bildung dieser Saccharate hat die Temperatur einen großen Einfluß; bei der niedrigeren Temperatur bildet sich ausschließlich das einbasische Kalksaccharat. Bei der Siedehitze scheidet sich aus dem einbasischen Saccharate das dreibasische aus, wobei 2 Aequivalente Zucker frei werden, und zwar geschieht dieser Proceß nach der Formel: $3\,(C_{12}H_{11}O_{11}CaO) = \underset{\text{Einbasisches Saccharat}}{3\,(C_{12}H_{11}O_{11}CaO)} = \underset{\text{dreibasisches Saccharat}}{C_{12}H_{11}O_{11}3CaO} + \underset{\text{Rohrzucker}}{2(C_{12}H_{11}O_{14})}$ Durch Kochen werden weder die Kalksaccharate, noch der freie Zucker zersetzt. Freie Säuren oder saure Salze oder solche Stoffe, welche mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden,	Die löslichen, im Safte unzersetzt gebliebenen Kalk- und Kalisaccharate erschweren das Einkochen der Säfte auf Füllmasse, wenn sie in größerer Menge vorkommen, und gelten als sehr starke Melassebildner. Bei der nachfolgenden Filtration kann das vorhandene einbasische Kalksaccharat zersetzt werden, indem die Knochenkohle den Kalk absorbirt und auf diese Art ein Theil des früher an Kalk gebundenen Zuckers frei wird. Auch durch die Saturation des Dicksaftes kann man den Fehler der ersten Saturation (nämlich wenn durch schlechtes Aussaturiren des Saftes ein schweres Kochen bedingt wird) beheben. Bei längerem Kochen des Saftes, wenn zugleich schlecht

zersetzen die Kalksaccharate, wobei entweder der Zucker frei wird, oder durch sogenannte Wahlverwandtschaft neue Gruppirungen entstehen. So z. B. wird das Kalksaccharat durch die Kohlensäure des Saturationsgases zersetzt, wobei der Zucker frei wird und kohlensaurer Kalk sich ausscheidet; bei Einwirkung des oxalsauren Kali auf Kalksaccharat entstehen dagegen unlöslicher oxalsaurer Kalk und das Kalisaccharat.

Das Kalisaccharat ist (nach Prof. Gunning) ein sehr beständiges Salz und ein starker Melassebildner. Auch dieses Saccharat kann durch eine energische Saturation zersetzt werden, indem das Kali an Kohlensäure gebunden wird.

Je höher die Temperatur des Diffusionssaftes vor der Kalkzugabe ist, desto weniger Kalk löst sich im Safte auf und desto schwieriger bildet sich das einbasische Saccharat. Kocht man den Saft längere Zeit mit Kalk, so entsteht eine nach Umständen verschiedene Menge von dreibasischem Saccharat, das schwieriger zersetzt wird als das einbasische. Chlorkalium und Chlornatrium gehen mit Zucker syrupartige Verbindungen ein.

aussaturirt wurde, bildet sich aus dem einbasischen Saccharat das dreibasische; dieses ist in Wasser unlöslich und man findet es daher im Saturationsschlamme, wodurch die sonst unvermeidlichen Fabrikations-Verluste noch unnöthiger Weise erheblich vermehrt werden. Das dreibasische Saccharat verleiht dem Saturationsschlamme die Beschaffenheit eines festen Thones, wodurch das Aussüßen desselben erschwert wird.

Die Verbindungen des Zuckers mit Chlorkalium und Chlornatrium sind wegen ihrer syrupartigen Beschaffenheit starke Melassebildner.

*) „Oe. Z." 1880, S. 542.

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes der Temperatur und der sogenannten Flächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
2. Proteïnsubstanzen.	Die Proteïnsubstanzen finden sich in der Rübe als Bestandtheile des Saftes und des Protoplasma.	Wird der Diffusionssaft vor der Kalkzugabe über 79 Grad C. erwärmt, so coagulirt das Pflanzeneiweiß oder Albumin, welches aber theilweise von durch den zugesetzten Kalk frei gemachten Alkalien gelöst wird. Das Eiweiß coagulirt sehr unvollständig, wenn der Kalk bei niedriger Temperatur zugesetzt und erst später auf die Gerinnungs-Temperatur gebracht wird. Ein Theil der Eiweißstoffe verbindet sich mit Kalk, und da diese Verbindung unlöslich ist, so wird dieser Theil ausgeschieden. Dagegen bleibt das Legumin im Safte gelöst, es coagulirt nicht und geht mit Kalk in keine Verbindung ein. Auch das Kalksaccharat hält die Proteïnstoffe in Lösung; wird aber das Saccharat durch Kohlensäure zersetzt, so werden auch die Proteïnsubstanzen mechanisch niedergeschlagen. Durch Einwirkung der Alkalien auf das Legumin bildet sich Leucin, ein in Wasser löslicher Stoff.	Das coagulirte Eiweiß, sowie Verbindungen des Kalkes mit Proteïnsubstanzen finden sich im Saturationsschlamme. Die im Safte gebliebenen Proteïnsubstanzen werden während der ganzen Fabrikation bis zum Verkochen der Säfte auf Füllmasse in einfachere (braune Humus-) Stoffe zersetzt, wobei Ammoniak frei wird; das entweichende Ammoniak macht sich besonders beim Einkochen der Säfte in Robert'schen Körpern (Brüdenwasser) bemerkbar. Die Zersetzungs-Producte der Proteïnsubstanzen sind in ihrer Zusammensetzung nicht so complicirt, wie die ursprünglichen Stoffe, sind aber bis jetzt leider sehr wenig bekannt. Legumin kann nach Zusatz von Phosphorsäure ausgeschieden werden.

3. Pectin und Pectose.	Pectose befindet sich ursprünglich als unlösliche Substanz in der Rübe; durch Einwirkung der Pectase auf Pectose entsteht nach Vivien Pectin. Dieser Körper ist in Wasser löslich, man findet ihn daher im Diffusionssafte. Neben Pectin befindet sich im Rübensafte auch Parapectin, eine Modification des Pectins; hauptsächliches Unterscheidungszeichen ist, daß Pectin nur durch basisch-essigsaures Blei fällbar ist, während Parapectin sowohl durch das basische wie durch das neutrale Salz gefällt wird.	Pectin wird bei anhaltendem Kochen und Anwesenheit von Kalk zersetzt, Endproducte dieser Zersetzung sind die Pectin- und Metapectinsäure; diese Säure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Metapectinsaure Alkalien werden durch den Kalk nicht gefällt. Metapectinsaurer Kalk ist ein in Wasser lösliches Salz; es ist nicht krystallisirbar und wird zu den Melassebildern gezählt. Pectinsaurer Kalk ist in Wasser unlöslich, daher unschädlich. Je größer die Kalkzugabe ist, desto mehr metapectinsaurer Kalk, desto weniger unlöslicher pectinsaurer Kalk entsteht, und umgekehrt.	Pectin, metapectinsaurer Kalk, pectinsaure und metapectinsaure Alkalien sind im Wasser löslich und bleiben daher als Melassebildner im Safte. Pectinsaurer Kalk wird ausgeschieden und man findet ihn im Saturationsschlamme.
4. Rübengummi oder Arabinsäure.	Die Intercellularsubstanz der Rübe besteht aus der im Wasser löslichen Arabinsäure, zum Theile aus einer im Wasser aufquellenden und darin schwer löslichen Substanz, der Meta-Arabinsäure; beide Säuren haben die	Neben löslicher Arabinsäure wird auch die Meta-Arabinsäure durch Einwirkung von nach Kalkzugabe frei gemachten Alkalien in den Saft übergeführt. Die Arabinsäure (sowie die Meta-Arabinsäure) verbindet sich mit Kalk zu einem löslichen Salze; mit Alkalien längere Zeit gekocht, wird sie in einfachere Zersetzungs-Producte ge-	Die im Safte gelöste Arabinsäure ist eine schmierige, krystallisationsunfähige Substanz. Ihre löslichen Salze, die bei der Saturation gebildet werden, verringern den Effect der Saturation. Durch anhaltendes Kochen mit Alkalien wird die Arabinsäure theilweise zersetzt;

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes, der Temperatur und der sogenannten F.ächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
	Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Nach Scheibler ist die Pectin- und Metapectinsäure mit der Arabin- und Meta-Arabinsäure identisch.	spalten. Aus diesem Grunde ist ein anhaltendes Kochen des Saftes mit Kalk von großem Vortheile.	die Zersetzungs-Producte können vom Spodium während der folgenden Filtration absorbirt werden. Auch die zugesetzte Phosphorsäure hat einen günstigen Einfluß auf die Ausscheidung dieses schädlichen Melassebildners.
5. Asparagin u. Glutamin.	Asparagin ist wahrscheinlich in Form eines organisch-sauren Salzes ursprünglich in der Rübe enthalten; ausgewachsene Rüben enthalten viel Asparagin. Da das früher erwähnte Salz in Wasser löslich ist, so findet man es im Rohsafte.	Wird der Asparagin enthaltende Rohsaft längere Zeit bei Anwesenheit von Kalk gekocht, so entsteht die Asparaginsäure, wobei Ammoniak frei wird; jene geht mit Kalk in Verbindung. Die Umwandlung des Asparagins in Asparaginsäure geschieht nach der Formel: $C_8H_8N_2O_6 + 2HO =$ Asparagin Wasser $C_8H_7NO_5 + NH_3$ Asparaginsäure Ammoniak Der asparaginsaure Kalk ist ein in Wasser lösliches Salz, bleibt also nach der Saturation im Safte gelöst. Die Bildung der Asparaginsäure aus dem Asparagin hält	Die asparaginsauren Salze sind starke Melassebildner und mit ihrer Bildung läßt sich oft auch eine Abnahme der Alkalinität der Säfte constatiren; der Saft, anfangs normal-alkalisch, verändert durch diesen Proceß seine Beschaffenheit, indem er sogar (selbstverständlich nur in Ausnahmsfällen) sauer werden kann.

		gleichen Schritt mit der theilweisen Neutralisation der Alkalien, mit welchen sie sich verbindet, und daher die manchmal so rasche Abnahme an Alkalinität der Säfte während der Fabrikation. Eine homologe Säure (von Schulze und Urich in der Futterrübe entdeckt) ist die Glutaminsäure, welche ähnlich wie die Asparaginsäure aus dem Glutamin entsteht. Die Glutaminsäure verbindet sich mit Kalk und Alkalien zu löslichen Salzen. Glutaminsaurer Kalk, welcher in der Melasse gefunden wurde, bildet eine amorphe Masse und ist durch die Kohlensäure nicht zersetzbar.	
6. Betaïn.	Betaïn, eine organische Base, entsteht nach Stohmann als Zersetzungs-Product eines sehr complicirten Stoffes, welcher sich ursprünglich als Protoplasma-Bestandtheil in der Rübe findet. Das Betaïn ist in Wasser leicht löslich, geht daher in den Rohsaft über; seine Lösung hat auf die Polarisation keinen Einfluß. Hierdurch, sowie	Betaïn wird in wässeriger Lösung theilweise zersetzt, wobei Oxalsäure entsteht; diese verbindet sich mit Kalk zu oxalsaurem Kalk, der bei Anwesenheit von Citronensäure im Safte schwer löslich ist. Das Betaïn geht nach Scheibler in die Melasse über, zersetzt sich aber theilweise, wie schon bemerkt, während der Fabrikation; dabei bildet sich auch Trimethylamin; durch Aetzkalk wird dieses aus seinen Salzen frei gemacht.	Die aus Betaïn durch Zersetzung gebildete Oxalsäure wird größtentheils bei der Saturation und während der Verkochung im Robert'schen Apparate als Kalksalz ausgeschieden. Das Trimethylamin ist ein farbloses, nach Häringslake riechendes, im Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Es entsteht auf Kosten des Betaïn's bei der fabrikativen

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes, der Temperatur und der sogenannten Flächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
	durch die Löslichkeit in Alkohol, unterscheidet sich das Betaïn vom Asparagin.		Behandlung der Rübensäfte und häuft sich als Salz, worin es die Rolle der Basis spielt, in den Nachproducten, besonders in der Melasse an.
7. Rübenfarbstoff	Der Rübenfarbstoff entsteht durch Oxydation des Chromogens, eines im Rübensafte ursprünglich enthaltenen farblosen Stoffes; dieser Entstehungsproceß wird durch die Wärme befördert.	Nur das oxydirte Chromogen wird durch den Kalk zersetzt, wie es an der Farbe des saturirten Saftes zu sehen ist; der eingekochte Saft wird, wie bekannt, wieder sehr dunkel gefärbt, obzwar der Dünnsaft wasserhell sein konnte, ein Beweis, daß das Chromogen bei der Saturation aus dem Safte nur theilweise ausgeschieden wurde. Beim Kochen des Saftes mit Kalk wird der Rübenfarbstoff zersetzt, und als Zersetzungs-Producte resultiren vorzugsweise die Ulmin- und Huminsäure; durch anhaltendes Kochen bildet sich weiter huminsaurer Kalk.	Das nichtoxydirte Chromogen, als während der Fabrikation nicht zersetzter Stoff, macht sich in der Füllmasse, besonders aber in Melassen, durch die Farbe bemerkbar, weil es sich später zu Farbstoff oxydirt. Die Zersetzungs-Producte des Farbstoffes können bei der nachfolgenden Filtration über Knochenkohle entfernt werden, wogegen das nichtoxydirte und daher unzersetzte Chromogen der Absorption entgeht.

8. Cellulose.	Die Cellulose bildet das Gewebe des Rübenkörpers; da sie ein absolut unlöslicher Stoff ist, so kann sie nur als mechanische Verunreinigung in den Rohsaft gelangen. Es kann zwar auch Cellulose erst im Diffusions- oder Preßsafte entstehen, und zwar in Folge einer Spaltung des Rohrzuckers in Cellulose und Levulose unter dem Einflusse der sogenannten „Zellstoffgährung"; dieser Proceß kommt aber bei uns sehr selten vor.	Auf die Cellulose haben weder die Temperatur noch der Kalk einen Einfluß.	Die Cellulose findet sich unverändert im Saturationsschlamme, da sie absolut unlöslich ist.
9. Invertzucker.	Invertzucker findet sich meistens nur in angegriffener Rübe, oder er kann auch bei der Gährung des Rübensaftes durch Einwirkung von organisirten Hefezellen, deren Sporen in der Luft schweben, aus dem Rohrzucker gebildet werden; letzterer Fall kommt in Oesterreich nur sehr selten vor.	Wird ein Rohsaft, der Invertzucker enthält, mit Kalk gekocht, so wird er stark gefärbt; der Invertzucker spaltet sich in Glucinsäure, welche weiter in Apoglucinsäure umgewandelt wird. Diese verbindet sich mit Kalk oder, wenn dieser durch Kohlensäure gefällt wird, mit Alkalien. Das Kalksalz dieser Säure ist gelb, die Alkalisalze dagegen roth bis braun gefärbt. Wird der Saft lange mit einem Ueberschuß von Kalk gekocht und dann saturirt, so	Verbleibt der Invertzucker unzersetzt im saturirten Safte gelöst, so wirkt er auf den vorhandenen Rohrzucker als Ferment und verwandelt diesen theilweise ebenfalls in Invertzucker; er ist also als starker Melassebildner anzusehen und beträgt der Glucose-Coëfficient nach Pellet 0·42. Die Verbindungen der Glucin- und Apoglucin-

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes, der Temperatur und der sogenannten Flächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
		können die Zersetzungs-Producte mechanisch niedergeschlagen und dadurch größtentheils entfernt werden, was man nach der Farbe des gut saturirten Saftes bemerken kann.	säure mit Alkalien geben nach Bodenbender mit Eisenoxydsalzen ein doppeltes Salz, das blauviolett gefärbt ist; durch diese Reaction erklärt man sich das sogenannte Nachdunkeln der Saturationssäfte.
10. Oxalsäure.	Die Oxalsäure findet sich ursprünglich im Rübensafte als Alkali- oder Erdalkali-Salz vollständig vorgebildet	Durch Einwirkung des Kalkes auf oxalsaure Salze entsteht oxalsaurer Kalk.	Oxalsauren Kalk findet man größtentheils im Saturationsschlamme, etwas löst sich aber doch im Safte, besonders aber bei Anwesenheit von Citronensäure.
11. Citronensäure.	Ursprung der Citronensäure wie bei der Oxalsäure.	Die Citronensäure geht mit Kalk zwei Verbindungen ein, von denen eine löslich und eine schwer löslich ist. Löslicher citronensaurer Kalk wird in der Siedehitze in unlöslicher Form ausgeschieden.	Citronensaurer Kalk findet sich theilweise im Saturationsschlamme, theilweise als Incrustation der Robert'schen Apparate (im letzten Falle ist er aber auch secundäres Zersetzungs-Product einiger oben bezeichneten organischen Saftbestandtheile.

12. Aepfelsäure.	Ursprung der Aepfelsäure wie bei der Oxalsäure.	Mit Kalk bildet die Aepfelsäure zwei Verbindungen; die eine ist in Wasser löslich, die andere unlöslich. Die unlösliche Verbindung entsteht hauptsächlich beim Kochen des Saftes mit Kalk.	Unlöslicher äpfelsaurer Kalk findet sich im Saturationsschlamme, löslicher bleibt im Safte.
13. Milchsäure.	Die Milchsäure entsteht in der Rübe in Folge der Zersetzung der Proteïnsubstanzen oder des Zuckers durch Einwirkung von Fermenten, hauptsächlich bei abnormalen Verhältnissen in den Miethen.	Die Milchsäure verbindet sich mit Kalk zu milchsaurem Kalk.	Der milchsaure Kalk ist löslich und bleibt daher im Safte.
14. Phosphorsäure.	Die Phosphorsäure findet sich in Form löslicher Alkalisalze in der Rübe.	Der Kalk zersetzt die phosphorsauren Salze, wobei sich phosphorsaurer Kalk bildet; gewöhnlich geschieht die Ausfällung der Phosphorsäure gleichzeitig mit organischen Säuren und coagulirbaren Eiweißstoffen.	Phosphorsaurer Kalk findet sich im Saturationsschlamme, da er im Safte unlöslich ist.
15. Kieselsäure.	Die Kieselsäure findet sich ursprünglich als lösliches Alkalisalz in der Rübe.	Die Kieselsäure wird mit Kalk nur theilweise als kieselsaurer Kalk ausgeschieden.	Einen Theil der Kieselsäure findet man als Kalksalz im Saturationsschlamme; ein Theil bleibt dagegen im Safte gelöst und kann bei der nachfolgenden Filtration durch Spodium absorbirt werden.

Einzelne Bestandtheile des Rübensaftes	Ursprung des betreffenden Saftbestandtheiles	Wirkung der Saturation (d. i. die Wirkung des Kalkes, der Temperatur und der sogenannten Flächen-Attraction) auf die nebenbezeichneten Saftbestandtheile	Eigenschaften der ausgeschiedenen oder veränderten Saftbestandtheile mit Rücksicht der Saftreinigung
16. Schwefelsäure.	Die Schwefelsäure findet sich im Rübensafte in Form löslicher Salze.	Die schwefelsauren Alkalien werden durch den Kalk zersetzt; es entsteht dabei schwefelsaurer Kalk oder Gyps.	Der gebildete schwefelsaure Kalk ist in der Zuckerlösung verhältnißmäßig leicht löslich; das Salz kann zwar bei nachfolgender Filtration über Spodium absorbirt werden, macht sich aber bei dessen Wiederbelebung sehr unangenehm bemerkbar, indem dabei das schädliche Schwefelcalcium gebildet wird.
17. Kali und Natron	Kali und Natron sind ursprünglich als lösliche organisch-saure und mineralische Salze im Rübensafte enthalten.	Kali- und Natronsalze werden durch den Kalk zersetzt, wenn die betreffende Säure schwächer ist als die Kohlensäure, oder wenn sie mit Kalk ein unlösliches Salz bildet. Chloride und salpetersaure Salze bleiben im Safte gelöst.	Kali und Natron bleiben größtentheils im Safte als Hydrate oder als an Kohlensäure, Chlor, Salpetersäure oder organische Säuren gebundene Salze. Besonders sind es organisch-saure Kalisalze, die als die wesentliche Ursache der Melassebildung gelten.

18. Magnesia-, Eisen- und Aluminiumoxyd.	Salze des Magnesia-, Eisen- und Aluminiumoxyds finden sich im Rübensafte aufgelöst.	Durch Kalk werden die Magnesia, Aluminium- und Eisenoxydsalze zersetzt und größtentheils als unlösliche Verbindungen ausgeschieden.	Die unlöslichen Salze der Magnesia, das Eisen- und Aluminiumoxyd oder die Hydrate dieser Stoffe finden sich im Saturationsschlamme.
19. Ammoniak.	Ammoniak findet sich im Rübensafte in Form löslicher Ammonsalze.	Der Kalk zersetzt die Ammonsalze, wobei Ammoniak entweicht und kohlensaurer Kalk entsteht. Das entweichende Ammoniak wird theilweise bei der Saturation wieder an Kohlensäure gebunden, entweicht aber gleich wieder, sobald noch freier Kalk vorhanden ist.	Das Ammoniak, das als Zersetzungs-Product der Ammonsalze und der früher bezeichneten organischen Stoffe resultirt, kann man durch anhaltendes Kochen der Säfte größtentheils vertreiben.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Manche in der Tabelle angeführten unlöslichen Zersetzungs-Producte findet man noch in der Melasse, was sich dadurch erklären läßt, daß diese Unlöslichkeit in der Zuckerlösung keine absolute ist; als Beispiel kann man hier sonst im Wasser unlöslichen Gyps anführen.

X.

Der Saturationsschlamm und seine Auslaugung.

Als Beispiel der Zusammensetzung des Schlammes führen wir hier eine vollständige Analyse von Mategczek (»Z. f. Z. in Böhmen« 1872, S. 589) an.

Kalkschlammpreßlinge von der Frey-Jelinek'schen Saturation.
(Analysirt von E. Mategczek.)

Kalkmenge zur Saturation in Percenten von der Rübe	4·2 Percent	3·63 Percent	3·50 Percent	2·47 Percent	2·6 Percent
Wasser	41·371	45·335	42·867	47·000	47·988
Zucker	3·570	5·119	3·658	4·751	4·394
Eiweiß	3·476	2·297	4·893	3·826	3·502
(darin Stickstoff)	(0·556)	(0·367)	(0·782)	(0·612)	(0·560)
Stickstofffreie organische Substanz	6·862	4·460	10·281	7·981	8·229
Mineralische Stoffe	44·721	42·789	38·301	36·442	35·887
	100·000	100·000	100·000	100·000	100·000
Saftgehalt	45·77	—	—	5·22	52·94
Trockensubstanz des Saftes	9·628	—	—	—	9·37
Wassergehalt	90·372	—	—	—	90·63
Zucker	7·800	—	—	—	8·30
Alkalinität	—	—	—	—	0·088
Kalkgehalt	—	—	—	—	0·055

Kalkmenge zur Saturation in Percenten von der Rübe	4·2 Percent	3·63 Percent	3·50 Percent	2·47 Percent	2·6 Percent
Die mineralischen Stoffe bestehen aus:					
Kieselsäure	0·803	—	—	—	—
Kohlensäure	17·388	15·166	12·730	13·811	12·523
Schwefelsäure	0·553	—	—	—	—
Phosphorsäure . . .	0·600	—	—	—	—
Chlor	0·030	—	—	—	—
Eisenoxyd	0·086	—	—	—	—
Thonerde	0·041	—	—	—	—
Manganoxyduloxyd .	Spur	—	—	—	—
Kalk	23·797	21·776	21·187	19·158	16·400
Magnesia	0·952	—	—	—	—
Kali	0·068	—	—	—	—
Natron	0·013	—	—	—	—
Sand und Thon .	0·108	0·256	0·242	0·053	—
	44·439	—	—	—	—
Auf 1 Theil Eiweiß kommen stickstofffreie organische Stoffe außer Zucker . .	1·97	1·94	2·10	2·08	2·34
Von den organischen Stoffen sind in Salzsäure unlöslich . .	—	—	—	5·179	3·828

Bei Anwendung größerer Mengen Kalk zur Saturation der Säfte ist eine ordentliche Auslaugung des Saturationsschlammes durchaus angezeigt, da sonst die Vortheile einer besseren Reinigung des Saftes durch größere Zuckerverluste im Schlamme paralysirt und illusorisch gemacht würden. Zu diesem Zwecke werden in der neueren Zeit verschiedene Vorrichtungen und Auslauge-Apparate angewendet, von denen der einfachste und beste diejenige Vorrichtung ist, welche das Auslaugen des Schlammes in den Schlammfilterpressen selbst erlaubt. Es sind das die Filterpressen mit sogenannter absoluter Auslaugung; unter ihnen die besten von Dehne;

es läßt sich aber nicht läugnen, daß auch mit anderen Filterpressen von Daněk, Huber u. s. w. gute Resultate erzielt werden können. Die Hauptsache dabei ist, daß das Auslaugewasser nicht zu verdünnt und von befriedigender Qualität ist; die letztere sinkt nämlich mit der Concentration des Aussüßwassers. Da der Reinheits-Quotient des Aussüßwassers bei fortschreitender Auslaugung des Schlammes geringer wird, so darf man diese nicht zu weit treiben; die bei der Saturation ausgeschiedenen Nichtzucker-Bestandtheile gehen bei der übertriebenen Schlammauslaugung theilweise in die Lösung über, wodurch der Effect der Saturation verringert wird. Bei jeder Auslaugevorrichtung wirft sich die Frage auf, wie viel Liter Saft hat man abzuziehen, respective bis zu welcher Concentration der zuletzt ablaufenden Säfte kann man gehen, um einerseits eine genügende Entzuckerung zu erzielen, eventuell das Verdampfen unnöthiger Wassermengen zu vermeiden. Mit der Auflösung dieser Frage war Dr. Hulwa (»Z. f. R.« 1879, S. 397) beschäftigt, indem er die Aussüßwasser aus den Dehne'schen Filterpressen untersucht hatte. Er hatte nebstdem zu beantworten: 1. wie die Filterpressen mit absoluter Auslaugung auch bei geschädigten Rüben arbeiten; 2. wie sich die Reinheits-Quotienten des abgesüßten Saftes bei fortschreitender Auslaugung gegenüber dem ursprünglich filtrirten Saft verhalten; 3. ob es überhaupt rathsam sei, bei derartigen Rüben die Pressen zu verwenden, und 4. wie es sich mit der absoluten Auslaugung des Schlammes verhält.

Die Resultate der Untersuchungen hat Dr. Hulwa in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Trocken-substanz	Zucker	Wirklicher Reinheits-Quotient	Temperatur des Saftes
	Perc.	Perc.	Perc.	Grad Celsius
Ursprünglicher filtrirter Saft	10·40	8·23	79·13	75
1. Absüß, Durchschnitt von 40 Liter . .	9·45	7·40	78·3	70
2. „ „ „ 40 „ . .	7·78	6·03	77·5	60
3. „ „ „ 40 „ . .	6·47	5·17	79·9	85
4. „ „ „ 40 „ . .	5·16	3·93	76·1	50
Berechneter Durchschnitt von 160 Liter Absüß	7·215	5·63	77·95	66·25
5. Absüß, Durchschnitt von 40 Liter . .	3·33	2·47	74·17	45
6. „ „ „ 40 „ . .	1·65	1·12	67·87	40
Berechneter Durchschnitt von 240 Liter Absüß	5·64	4·353	75·64	
Gefundener „ „ 240 „ „	5·63	4·23	75·13	

Aus diesen Untersuchungen ist zu ersehen, daß man bei geschädigten Rüben 160 Liter Absüß abziehen kann, ohne daß der Reinheits-Quotient von dem des ursprünglich filtrirten Saftes viel zu verschieden wäre.

Aehnliche Versuche hat Dr. Hulwa auch mit Absüßwasser bei Verarbeitung von gesunden Rüben gemacht, deren Resultate wir im Folgenden gleichfalls anführen wollen.

	Trocken-substanz	Zucker	Wirklicher Reinheits-Quotient	Temperatur des Saftes
	Perc.	Perc.	Perc.	Grad Celsius
Filtrirter Saft	9·68	8·233	85·05	72
1. Absüß, Durchschnitt von 50 Liter . .	8·58	7·27	84·7	70
2. „ „ „ 50 „ . .	7·73	6·40	82·79	64
3. „ „ „ 50 „ . .	5·39	4·433	82·25	57
Gefundener Durchschnitt von 150 Liter Absüß	7·27	6·033	83·—	—
4. Absüß, Durchschnitt von 50 Liter . .	2·46	1·90	77·23	51
Berechneter Durchschnitt von 200 Liter Absüß	6·04	5·—	81·74	—

Bei guten gesunden Rüben kann man also ohne Bedenken bis 200 Liter Absüß abziehen.

Die Schlammproben enthielten:

	Unabgesüßten Schlamm im I.	Unabgesüßten Schlamm II.	Abgesüßten Schlamm I.	Abgesüßten Schlamm II. Falle
Wasser	35·74%	50·34%	40·12%	51·—%
Zucker	4·—%	5·2%	0·25%	0·65%

Aus diesen Untersuchungen erhellt die Thatsache der Ausführbarkeit einer absoluten Auslaugung.

Ueber die Dehne'schen Schlammfilterpressen hat Director Napravil in Swolenowes einige interessante Daten in einer Versammlung der österreichischen Zuckerfabrikanten mitgetheilt (»De. Z.« 1879, Juli-Heft), von welchen wir hier wichtigere anführen wollen.

Per Presse mit 18 Kammern wurden täglich 350 Ctr. Rüben verarbeitet (Kalkzugabe betrug 3 Percent). Ausgelaugt wurde auf Null Grad Blg. bei 72 Grad C. und es wurden im Durchschnitte 152 Liter Saft abgezogen. Die Auslaugung hatte 18 Minuten beansprucht. Der Saturationsschlamm (à 203 Kilogramm) hat im Durchschnitte 0·8 Percent Zucker enthalten. Die Zusammensetzung des Ausfüßwassers war folgende:

6·376 Percent Blg.,
5·120 » Zucker,
80·29 » Reinheits-Quotient,

gegen 90·82 des ursprünglichen Saftes.

Da die Füllmasse von dem saturirten Safte mit 90·82 Reinheits-Quotient 75 Percent Rohzucker liefert, so ergiebt sich bei dem Quotienten des Gesammtausfüßes 80·29, eine Zuckerausbeute von 60·21 Percent. Da per Presse 152 Liter Absüß von 5·12 Zucker gewonnen wurden, so repräsentirt das nach der Berechnung 7·8 Kilogramm Füll-

masse oder (bei 60·21 Percent Ausbeute) 4·69 Kilogramm Rohzucker; auf den Schlamm gerechnet, ergiebt das 2·3 Percent Zucker. Da im Ganzen 40.442·5 Ctr. Schlamm gewonnen wurden, so macht das, nach der obigen Angabe, 930·17 Ctr. Rohzucker, die durch das Auslaugen des Schlammes gewonnen wurden.

Auch an Preßtüchern wurde erspart (früher 1·6 Kreuzer per 1 Wr.-Ctr. verarbeiteter Rübe, jetzt blos 0·5 Kreuzer). Dagegen müssen aber die Verdampfungskosten gerechnet werden. Gewonnen wurden 30.781 Hektoliter Absüß von 6·37 Grad Blg., während der ursprünglich saturirte Saft 9·3 Grad Blg. hatte. Es muß daher zu den Verarbeitungskosten der für einen Saft von 9·3 Grad Blg. geltende Mehrkohlenverbrauch zugeschlagen werden, welcher nothwendig ist, das Quantum des Gesammtaussüßes von 6·37 Percent Blg. auf 9·30 Percent Blg. abzudampfen. Von dem ganzen Quantum des Gesammtaussüßes müssen daher 31·5 Percent oder 9696 Hektoliter verdampft werden, um auf die Gradhältigkeit des saturirten Saftes 9·30 Percent Blg. zu gelangen. Wenn wir annehmen, daß 1 Kilogramm Kohle 5 Kilogramm Wasser verdampft, so wären daher 1939 Ctr. Kohle nothwendig, um das Gesammtaussüß auf 9·30 Percent Blg. zu bringen. Der Mehrverbrauch an Kohle muß also von dem Geldbetrage für den gewonnenen Zucker abgeschlagen werden, um den Gewinn, welcher durch die Einführung der Dehne'schen Schlammfilterpressen resultirt, zu berechnen.

Nach dem früher Gesagten kann man annehmen, daß mit der Einführung von Dehne'schen Filterpressen eine absolute Auslaugung des Schlammes wirklich möglich ist; so weit darf man aber nicht gehen. Nach der früher angeführten Zahlenreihe von Dr. Hulwa ist zu erkennen,

daß die Nichtzuckerstoffe, welche im Dicksafte den höchsten Grad der Unlöslichkeit haben, sobald die Concentration unter Dünnsaftstärke weiter und weiter herabsinkt, zunächst nicht mit fortschreitender Verdünnung in beschleunigter Weise löslicher werden. Erst sobald der Zuckergehalt der abgesüßten Säfte unter 2 Percent sinkt, steigt auch die gleichzeitige Aufnahme des Nichtzuckers in rapider Weise. Daher ist eine Auslaugung bis nahe zu Null zu widerrathen. Wenn der abgesüßte Saturationsschlamm 0·7 bis 0·6 Percent Zucker enthält, so ist die Auslaugung eine ganz befriedigende; darüber weiter zu gehen, wäre nicht rationell. Wenn der unausgelaugte Schlamm 4 bis 5 Percent Zucker enthält und wenn wir ihn auf 0·7 Percent auslaugen, so gewinnt man dadurch (bei 10 Percent Schlammgewicht) 0·33 bis 0·43 Percent Polarisationszucker per Centner verarbeiteter Rüben. Daß man diesen sämmtlichen Zucker nicht gewinnen kann, ist aus den oben angeführten Berechnungen ersichtlich.

Als eine rationelle Auslaugungs-Methode kann die, in Auschitz von Inspector Hodik praktizirte bezeichnet werden; dort werden nämlich die Absüßwasser getrennt; ein Theil, dessen Reinheits-Quotient über 80 Percent beträgt, wird gemeinschaftlich mit dem filtrirten Safte weiter verarbeitet, dagegen aber der andere Theil, dessen Quotient unter 80 sinkt, zur Kalkbereitung angewendet und gelangt auf diese Weise zur nochmaligen Saturation. Dadurch werden die aufgelösten Saftbestandtheile wieder ausgefällt und die Aussüßwasser gereinigt.

Eine andere Methode der Schlammauslaugung besteht darin, daß man den unausgelaugten Saturationsschlamm aus den Filterpressen herausnimmt, mit warmem Wasser oder mit den letzten Absüßwassern der Spodium-Filtration tüchtig einmaischt und noch einmal durch eine Filterpresse

treibt. Nach Dr. Weiler hatte der unausgelaugte Schlamm 3·40 Percent Zucker gehabt; nach dem Einmaischen und nochmaligem Pressen polarisirte er 1·50 Percent, so daß circa 56 Percent Zucker durch diese Auslaugung gewonnen werden können. Nach Director Kostomlatsky kann man auf diese Art circa 0·16 Percent Zucker per Centner Rübe gewinnen. Mit dieser Methode ist aber auch ein Mehrverbrauch an Preßtüchern, Kohle und Spodium zu verzeichnen.

Ein ähnliches Resultat ergiebt sich, wenn man den unausgelaugten Schlamm mit hydraulischer Presse preßt. Die Resultate der Untersuchungen, welche Mategczek (»Z. f. Z. in Böhmen« 1874, XI., XII) durchgeführt hat, theilen wir in umstehender Tabelle mit.

Die geringe Qualität des Saftes der Nachpressen erklärt Mategczek dadurch, daß der Schlamm Aetzkalkklümpchen enthält, die von dem mehr oder weniger abgelöschten Kalke herrühren, andererseits dadurch, daß in der Zeit zwischen Vor- und Nachpressung eine durch den größeren Kalkgehalt bedingte Rückscheidung eintritt.

E. Skala (»Oe. Z.« 1875, S. 294) hatte die Gewinnung des Zuckers aus dem Kalkschlamme durch Anwendung von Dampf, kaltem und heißem Wasser, Luft u. s. w. unmittelbar in der Presse betrachtet und folgende Resultate gefunden:

Wenn die Kammerpresse von $3^1/_4$ Kubikfuß Inhalt 264 Pfund gut gepreßten Schlamm mit 54 Percent Saft und 9·5 Percent = 13·5 Pfund Zucker enthält, von diesen 13·5 Pfund Zucker in Percenten gewonnen werden:

beim Durchtreiben von	Dampf	5·4 Percent,
» » »	heißem Wasser	29·1 »
» » »	kaltem Wasser	21·1 »
» » »	Dampf und heißem Wasser	7·2 »

	Versuch I.		Versuch II.		
	Saft von der Vorpresse	Saft von der Nachpresse	Saft von der Vorpresse	Zuerst ablaufender Saft von der Nachpresse	Zuletzt ablaufender Saft von der hydraulischen Nachpresse
I. Saccharometrische Zusammensetzung.					
Specifisches Gewicht	1·0408	1·04198	1·0349	1·03677	1·03707
Saccharometrische Anzeige	10 162	10·44	8 737	9·187	9·260
Saccharometrischer Wassergehalt	89·838	89·56	91·263	90·813	90·740
Zucker	9·890	8·98	7·559	7·936	7·977
Nichtzucker	1·272	1·46	1·178	1·251	1·283
	100·—	100·—	100·—	100·—	100·—
100 Zucker = saccharometrischer Nichtzucker	14·28	16·38	15·58	15·76	16·08
Alkalinität	0·098	0·098	0·086	0·083	0·083
II. Wirkliche Zusammensetzung.					
Wasser	89·988	89·727	91·713	91·275	91·207
Zucker	8·890	8·980	7·559	7·936	7·977
Mineralische Stoffe (frei von CO_2)	0·322	0·354	0·286	0·303	0·305
(darin Kali)	(0·196)	(0·212)	(0·159)	(0·172)	(0·178)
„ Natron)	(0·014)	(0·015)	(0·011)	(0·012)	(0·013)
„ Kalk)	(0·053)	(0·066)	(0·056)	(0·068)	(0·069)
Organische Stoffe	0·800	0·939	0·442	0·487	0·511
	100·—	100·—	100·—	100·—	100·—
100 Zucker sind verunreinigt mit: mineralischen Stoffen	3·626	3·943	3·784	3·814	3·826
davon Kali	(2·357)	(2·532)	(2·255)	(2·314)	(2·395)
„ Natron					
„ Kalk	(0·596)	(0·743)	(0·742)	(0·864)	(0·870)
organischen Stoffe	9·—	10·457	5·847	6·136	6·405
	12·626	14·400	9·631	9·950	10·231
Kaligehalt in Percenten der Alkalinität	54·—	68·1	65· –	82·2	83·2

Auch die Anwendung von comprimirter Luft ist wenig nutzbringend ähnlich dem Dampf.

In der neuesten Zeit wurde von Wachtel (»Oe. Z.« 1880, S. 486) anempfohlen, den Schlamm (statt der Auslaugung) zu saturiren, und zwar aus dem Grunde, weil der Zuckergehalt des Schlammkuchens immer höher ist, als der Concentration des Saftes, bezogen auf die in demselben vorhandene Wassermenge, entspricht. So wurden z. B. bei einem untersuchten Saturationssafte 6·05 Percent Polarisation und 92·71 Percent Wasser gefunden, der daraus erhaltene Saturationsschlamm enthielt bereits ausgelaugt 3·86 Percent Polarisation bei 36·35 Percent Wassergehalt, oder

$$92{\cdot}71 : 6{\cdot}05 = 36{\cdot}35 : x,\ x = 22;$$

in unausgelaugtem Zustande sollten also, wenn kein Zuckerkalk im Schlamme vorhanden wäre, nur 2·2 Percent Zucker enthalten sein, der höhere Gehalt an Zucker, welcher 3·80—2·2 Percent = 1·7 Percent beträgt, kann also nur als Zuckerkalk anwesend sein, welcher dem Auslaugen besser widersteht.

Von den anderen Apparaten, welche man zu der Auslaugung des Saturationsschlammes benützt, sind die von Bodenbender, Hagen und Volter zu erwähnen; was aber die Reinlichkeit der Arbeit, Einfachheit und Auslaugung des Schlammes anbelangt, so bleiben sie alle hinter den Dehne'schen Pressen weit zurück.

Um die Auslaugung des Schlammes zu controliren, muß diese von Zeit zu Zeit auf seinen Zuckergehalt geprüft werden. Die Bestimmung des Zuckerverlustes durch die Kalkschlammpreßlinge geschieht am besten nach der einheitlichen Methode, welche im Auftrage des Vereins der ostböhmischen Zuckerfabrikanten, von der Commission, bestehend aus den Herren Mategczek, Quis und Dr. Newole,

verfaßt wurde. Wir wollen den Commissionsbericht (»Z. f. Z. in Böhmen« 1879, S. 1) wörtlich mittheilen.

a) Probenahme des Schlammes.

Man hat vor Allem für ein richtiges Durchschnittsmuster des zu untersuchenden Schlammes zu sorgen, da die Erfahrung lehrt, daß der Zuckergehalt in den einzelnen Schichten ein ungleichartiger und die Gleichartigkeit desselben im ausgesüßten Schlamme bei den verschiedenen Entzuckerungs-Methoden erst nachzuweisen ist. Zur Vermeidung jeden Verlustes ist die Probe so rasch wie möglich in eine mit gut eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche zu bringen und hat man noch darauf zu achten, daß möglichst wenig Hohlräume entstehen, da es sonst schwer ist, das verdunstete und an den Glaswänden haftende Wasser mit der Probe wieder gleichmäßig zu mischen.

b) Zuckerbestimmung.

Der Kalkschlamm muß wegen der geringen Haltbarkeit des darin enthaltenen Saftes sofort nach dem Abkühlen in dem Glase zur Untersuchung gelangen. Soll der Zuckergehalt von einem ferne wohnenden Chemiker ermittelt werden, so ist es am besten, wenn in der Fabrik der Wassergehalt des Schlammes ermittelt und dem Analytiker eine Probe von demselben Schlamme, der zuvor zerkleinert und auf einem Dünnsaftapparate soweit wie möglich ausgetrocknet wurde, zur Untersuchung eingesendet wird. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, daß die an den betreffenden Chemiker eingesandten Schlammmuster nicht immer sofort nach deren Eingang untersucht werden konnten, und daß bei einer späteren Untersuchung viel weniger Zucker gefunden wurde,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

als ursprünglich darin vorhanden war. Der Gang der Untersuchung ergiebt sich am Besten aus folgendem Beispiele:

100 Gramm Kalkschlammes wurden in einer mit Ausguß versehenen Porzellanschale mit Wasser zu einer gleichmäßigen Milch angerieben und in einem vorher abtarirten, etwa 1 Liter fassenden Kolben gespült.

Eine unmittelbare Zuckerbestimmung im Wasserauszuge ist unstatthaft und muß derselbe neutralisirt werden, was am besten durch Sättigen mittelst Absorption nach der Scheibler'schen Methode geschieht. Das Einleiten von Kohlensäure ist nicht zu empfehlen. Zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure, respective Zerlegung des gebildeten doppeltkohlensauren Kalkes, wurde der Schlamm auf einem Wasserbade bis zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen wieder gewogen.

Tara + verdünnter Schlamm = 523·48 Gramm,
Tara des Kolbens . . . . . = 181·26 »
verdünnter Schlamm . . . . . = 342·22 Gramm.

Um das Gewicht des entstandenen Niederschlages zu bestimmen und in Rechnung ziehen zu können, schüttelt man den Inhalt der Flasche gehörig durch, bringt einen kleinen Theil in ein vorher tarirtes Becherglas und wiegt wieder.

Tara + verdünnter Schlamm = 66·562 Gramm,
Tara . . . . . = 41·621 »
verdünnter Schlamm . . . . = 24·941 Gramm.

Dieser Theil wird hierauf auf ein vorher bei 105 Grad C. getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgesüßt und dann wieder bei 105 Grad C. bis zur Gewichtsconstanz ausgetrocknet.

Die Menge zuckerhaltiger Flüssigkeit in Kolben betrug demnach: 342·22—46·89 = 295·33 Gramm. Der größere Theil des Kolbeninhaltes wurde durch ein gewöhnliches

trockenes Filter filtrirt und zur Dichten- und Zuckerbestimmung in bekannter Weise verwendet.

Tara + 100 Kubikcentimeter Flüssigkeit = 128·7663
Tara . . . . . = 28·1563
Gewicht der Flüssigkeit . . . . . = 100·61
oder specifisches Gewicht . . . . . = 1·0061.

Hierauf wurde mit Bleiessig und Alaun geklärt und bis zur Marke 110 Kubikcentimeter aufgefüllt. Das Filtrat polarisirte im 200 Millimeter-Rohr = 1·8 Gramm. Der Zuckergehalt war demnach:

$$\frac{1{\cdot}8 + 0{\cdot}18 \times 0{\cdot}26048}{1{\cdot}0061} = 0{\cdot}512 \text{ Percent}$$

und der Zuckergehalt des Kalkschlammes:

$$100 : 0{\cdot}512 = 295{\cdot}33 : x,\ x = 1{\cdot}51 \text{ Percent.}$$

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, daß die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösung von ausgesüßten Kalkschlammpreßlingen ganz unterbleiben kann, da der Unterschied sich erst in der dritten Decimalstelle bemerkbar macht. Womöglich ist die Polarisation der Lösungen in Beobachtungsröhren von 400 Millimeter Länge auszuführen.

XI.

Saturation des Dicksaftes.

Bei Verarbeitung der nicht völlig reifen Rüben aus kalten humusreichen Böden (besonders in feuchten Jahren), die an stickstoffhaltigen Substanzen, Asparagin u. s. w. sehr reich sind, kommt oft das Schwerkochen der Säfte vor.

Diese Abnormalität kann aber auch bei Rüben vorkommen, die durch ungünstige Witterungs-Verhältnisse beeinträchtigt wurden, oder die sich in den Miethen gebrannt hatten oder anders angegriffen worden sind. Die Ursache dieses Schwerkochens der Säfte hat ihren Grund entweder in abnormal-großer, sogenannter natürlicher Alkalinität (Kali und Natron), oder in der großen Menge der organisch-sauren Kalk-Verbindungen, die im Safte löslich sind und durch Saturation nicht ausgeschieden wurden. Um dieses Uebel zu beseitigen, empfiehlt Dr. Drenckmann im ersten Falle einen Zusatz von Chlormagnesium, damit die Aetzalkalien in Chlorverbindungen übergeführt werden; am besten wird das Pulver vor der Saturation des Rohsaftes zugesetzt und genügt 1 Pfund Chlormagnesium auf circa 25 Ctr. Rüben. Im zweiten Falle werden die schädlichen organisch-sauren Kalk-Verbindungen entweder durch Phosphorsäure oder durch Saturation des Dicksaftes zersetzt oder wenigstens theilweise ausgeschieden. Bei normalen Rübensäften und einer gut eingerichteten und rationell geführten Saturation hätte die nochmalige Behandlung des Dicksaftes mit Kohlensäure keinen Zweck, denn hier wäre der Kalk nur in (zur Conservirung des Saftes) nothwendiger Menge vorhanden und die Alkalien, als lösliche Salze, lassen sich durch die Saturation nicht entfernen; jedenfalls verbleibt zwar noch die mechanische Wirkung der Kohlensäure oder die sogenannte Flächen-Attraction, die aber in diesem Falle sehr gering ist. Aus diesem Grunde haben rationell arbeitende Fabriken, welche gesunde normal-alkalinische Rüben verarbeiten, mit einem Schwerkochen der Säfte nichts zu thun.

In besonderen, oben aufgezählten Fällen bietet aber die Saturation des Dicksaftes große Vortheile, indem man dadurch, wie von Dr. Drenckmann (»Die deutsche Zucker-

Industrie« 1879, Nr. 23) constatirt wurde, einen Theil der im Safte aufgelösten organischen Kalk-Verbindungen und stickstoffhaltigen Substanzen in Form eines Saturationsschlammes entfernen und dadurch das Schwerkochen der Säfte und seine schädlichen Consequenzen beseitigen kann. Man erkennt die Nothwendigkeit und Vortheilhaftigkeit der Dicksaft-Saturation qualitativ dadurch, daß man einen Theil des Dicksaftes im Kleinen stark saturirt und dann aufkochen läßt; nach der Menge des entstandenen Niederschlages läßt sich der noch vorhandene Kalk abschätzen. Nach der Analyse, welche von Dr. Drenckmann ausgeführt wurde, hatte der Schlamm von der Dicksaft-Saturation folgende Zusammensetzung:

Percent	
10·20	Wasser,
32·90	kohlensaurer Kalk,
1·95	Gyps,
0·30	Kieselsäure,
0·35	Eisenoxyd,
0·25	Kali,
(Spuren)	Phosphorsäure,
20·10	freier und an organ. Säuren geb. Kalk,
9·50	Zucker,
5·97	Eiweiß (aus dem Stickstoff berechnet),
18·48	organ. Säuren (Oxal-, Citronen-, Aepfel- und Asparaginsäure)
100·—	

sind darin nachgewiesen worden.

Auslaugen darf man diesen Saturationsschlamm nicht, sonst löst das Wasser die ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, sowie die organischen Säuren wieder auf, sobald das Aussüßwasser die Concentration eines Dünnsaftes erreichte. Aus diesem Grunde ist der Zuckergehalt des

Schlammes (9·50 Percent) so hoch; da er sich aber auf ein verhältnißmäßig kleineres Quantum bezieht, so ist dieser Zuckerverlust, im Vergleiche zu den Vortheilen, die man dadurch erreicht, nicht so groß und leicht zu verschmerzen. Bemerkenswerth ist es, daß sich bei der Dicksaft-Saturation auch viele organische Kalk-Verbindungen ausfällen lassen, was früher für eine Unmöglichkeit gehalten wurde.

Es ist eigenthümlich, wie in einem Safte, der doch kohlensaure Alkalien enthält, organische Kalksalze enthalten sein können, welche durch Kohlensäure zerlegt werden. In Folge der Einwirkung von Alkalien auf stickstoffhaltige Substanzen wird das Ammoniak im Safte gebildet; wenn sich dieses momentan mit Kohlensäure auf kohlensaures Ammoniak verbindet, so vermag dieses Salz nicht nur den freien, sondern auch den gebundenen, im Safte vorhandenen Kalk auszufällen.

Bei einer Verarbeitung von 5000 Ctr. Rüben genügt zu der Dicksaft-Saturation nach Schulze eine Schlamm-filterpresse mit 18 Kammern, welche 250 Kilogr. Schlamm liefert. Diese Schlammfilterpresse ist speciell zu diesem Zwecke von Dehne construirt; der Saft mit dem Schlamm wird der Presse von unten zugeführt, um eine ruhige Filtration zu erzielen. Die Gesammtfallhöhe vom Reservoir bis zum Schlammfilter beträgt 3·5 Meter; dieser natürliche Druck genügt vollkommen und ist der einzige richtige Modus bei der Dicksaft-Saturationspresse.

Gerade wie bei der zweiten Saturation des Dünnsaftes, ist es auch hier durchaus nothwendig, daß der saturirte Dicksaft mechanisch rein zur Filtration kommt, soll die Knochenkohle ihre volle Absorptionskraft ausüben.

XII.

Saturation der Syrupe und Saccharate.

Schon vor einigen Jahren wurden mit der Saturation der Syrupe Versuche gemacht, deren Resultat aber sehr verschieden war. Manche bekamen Resultate, die sehr günstig waren, andere wieder sehen in der Saturation der Nachproducte keine Vortheile. Zu den ersteren gehört Misigiewicz (»De. Z.« II., S. 457), welcher über folgende Resultate berichtete:

Vor der Saturation.

Nr.	Product	Percent Brix verdünnt zu	Zusammensetzung: Zucker	Nichtzucker	Reinheits-Quotient	Alkalinität	Zusatz von Kalkmilch 20 Grad B. Percent	Bemerkung
1.	4.	45·7	38·50	7·20	82	0·025	5·5	Starkes Schäumen
2.	4.	53·2	43·92	9·38	82·45	0·128	10	Sehr starkes Schäumen
3.	3.	54·2	47·34	6·96	87·3	0·051	10	Weniges "
4.	4.	30·8	23·88	6·72	77	0·063	4	Unbedeutendes "
5.	4.	25·2	18·90	6·15	74·2	0·051	5	" "
6.	5.	29·3	21·86	7·86	73·8	0·072	8	" "

Nach der Saturation.

Nr.	Saturirt Stunden	Zusammensetzung: Zucker	Nichtzucker	Reinheits-Quotient	Alkalinität	Bemerkung
1.	$2^1/_4$	44·76	6·54	87·2	0·094	Kaum merkbare Entfärbung
2.	3	42·31	4·77	89·6	0·176	Merkliche "
3.	$2^3/_4$	46·37	4·01	91	0·102	Unbedeutende "
4.	1	23·91	4·09	85·4	0·090	Merkliche "
5.	$^3/_4$	21·28	4·30	83·1	0·102	Bedeutende "
6.	$1^1/_4$	22·28	4·29	81·9	0·162	Sehr bedeutende "

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß bei höherer Concentration das Schäumen Schwierigkeiten verursacht und daß die Saturation sehr langwierig ist. Die nothwendige Saturationsdauer steigt unverhältnißmäßig mit der Concentration in dem Maße, als die Beweglichkeit der Flüssigkeit abnimmt. Auch Misigiewicz bestätigt, daß der Effect der Saturation auch hier um so größer ist, je rapider die Fällung vor sich geht, was dem Umstande zuzuschreiben ist, daß der gebildete Niederschlag, rasch zu Boden fallend, den organischen und anorganischen Nichtzucker vermöge der Flächen-Attraction einschließt und so eine Reinigung herbeiführt.

Aehnliche Versuche, welche in Auschitz durchgeführt worden sind, bestätigen nicht diese so günstige Einwirkung der Saturation auf Syrupe, da es sehr schwer ist, solche Nichtzucker-Bestandtheile herauszubringen, welche schon die Hauptreinigung (Saturation und Filtration) durchgemacht haben und nicht ausgefällt werden konnten.

Die Saturation der Kalksaccharate verlangt größere Zeitdauer und sind die Verluste an Zucker im Saturationsschlamme sehr bedeutend, falls nicht möglichst vollständig ausgesaturirt wurde.

Die Wirkung der Saturation und der Filtration auf gereinigte Kalksaccharate ersehen wir aus folgenden Analysen.

Nach Dr. Kohlrausch (»Oe. Z.« 1879, S. 240) enthielte das Kalksaccharat 67·58 Percent Wasser,

(Nach dem Substitutions-Verfahren erzeugt.)

17·03	»	Zucker,
1·27	»	Asche, kohlensäurefrei,
3·47	»	organische Stoffe,
10·55	»	Kalk durch CO_2 fällbar,
0·10	»	Kalk an organische Säure gebunden.

Reinheits-Quotient 77·87.

Saturirter Saft: 90·89 Percent Wasser,
7·10 » Zucker,
0·79 » Asche, CO_2 frei,
1·15 » organische Stoffe,
0·07 » Kalk durch CO_2 fällbar.
Reinheits-Quotient 78·54.

Filtrirter Dünnsaft: 91·31 Percent Wasser,
7·20 » Zucker,
0·68 » Asche, CO_2 frei,
0·81 » organische Stoffe.
Reinheits-Quotient 82·85.

Filtrirter Dicksaft: 76·— Percent Wasser,
20·80 » Zucker,
1·50 » Asche, CO_2 frei,
1·70 » organische Stoffe.
Reinheits-Quotient 86·67.

Füllmasse: 5·93 Percent Wasser,
80·30 » Zucker,
6·17 » Asche, CO_2 frei (darin 0·25 Percent Kalk),
7·60 » organische Stoffe.
Reinheits-Quotient 85·36.

Später fand Kohlrausch (»Oe. Z.« 1879, S. 647), daß der Reinheits-Quotient des nach dem verbesserten Substitutions-Verfahren erzeugten Kalksaccharats 81·68 beträgt.

Die aus diesem verarbeiteten Kalksaccharate resultirte Füllmasse hatte folgende Zusammensetzung gehabt:

9·98 Percent Wasser,
82·20 » Zucker,
3·85 » Asche,
3·97 » organische Stoffe.
Reinheits-Quotient 91·31.

Zweiter Theil.

Die Filtration der Rübensäfte

über Knochenkohle.

I.

Die anfängliche Benützung des Spodiums.

Die Fabrikation des Zuckers aus der Runkelrübe hat in neuerer Zeit eine Richtung eingeschlagen, welche deutlich auf die Umgehung des Spodiums als Reinigungsmittel abzielt, und trachtet man diese Operation durch bloße Saturation zu ersetzen. Und in der That sieht man es in Frankreich und Belgien, wo bekanntlich Rüben von nicht besonderer Qualität zur Verarbeitung gelangen, daß hier das Hauptgewicht auf die Saturation gelegt wird, während die Filtration der Säfte nur über 3 bis 4 Percent Spodium geschieht; und doch resultiren Säfte von besonderer Reinheit und Güte. Man kann also die Reinigung der Säfte in zwei große Abtheilungen theilen: 1. die Saturation, 2. die Filtration über Spodium, und sind es diese zwei Proceduren, welche die Zucker-Fabrikation zu einer Großindustrie gemacht haben, denn die ursprüngliche erste Gewinnung des Zuckers aus der Rübe war sehr primitiver Natur, etwa ähnlich der heute noch bei der Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohre üblichen. Der aus der Rübe gewonnene Saft wird mit Kalk oder Blut eingekocht und nachdem er von dem gebildeten Schlamme abfiltrirt wurde, bis zur Syrupconsistenz eingekocht und zum Behufe der Krystallisation an einem

warmen Orte stehen gelassen. Was aber bei der Verarbeitung des Zuckerrohres möglich ist, welches schon ursprünglich einen überaus reinen Saft enthält, das läßt sich bei der Runkelrübe bei den jetzigen Verhältnissen nicht mehr ausführen, indem der hier resultirende Saft durch seine complicirte chemische Zusammensetzung auch eine rationellere, vollkommenere Reinigung bedingt, und es ist also begreiflich, daß die Qualität des ersten Zuckers, sowie die quantitative Ausbeute aus der Rübe in den Anfängen der Zucker-Fabrikation eine solche war, daß sie keinen Vergleich mit der heute gewöhnlichen aushielt. Interessant ist aber dabei, daß, obwohl wir heute die Reinheit unseres Zuckers bewundern, welcher nahe an 100 Percent polarisirt, doch der feine Geschmack des Engländers deutlich einen unangenehmen, für uns nicht wahrnehmbaren Geruch nach Spodium herausfühlt, und dürfte dies auch zur Erklärung beitragen, warum unsere Zucker einen relativ sehr kleinen Absatz in England finden, wo man auf den Honigbeigeschmack des Colonialzuckers gewöhnt ist. (The produce markets review 1878.)

Zu dieser Vollkommenheit der Production des Zuckers aus der Rübe hat aber am meisten die Erkenntniß der ausgezeichneten Wirkung des Spodiums auf die Nichtzuckerbestandtheile des Rübensaftes beigetragen, und es wurden der Knochenkohle im Anfange ihrer Anwendung sogar wunderbare Eigenschaften zugeschrieben. Der Erste, der die Wirkung der Pflanzenkohle erkannte, war Lowitz im Jahre 1792, und zwar erkannte er deren Wirkung auf die Farbstoffe; Kehls im Jahre 1793 (Journal de Physique 1793) bewies, daß auch die thierische Kohle mit denselben Eigenschaften ausgestattet ist, und Figuier in Montpellier fand im Jahre 1810, daß die thierische Kohle viel energischer die Farbstoffe absorbirt als die Pflanzenkohle; überhaupt, daß

die Wirkung der ersteren weit größer ist, als die der letzteren.

Und in der That fand im Anfange auch die Holzkohle ihre Anwendung in der Zucker-Fabrikation zur Reinigung der Säfte, und wurde sie durch Guillon in diese Industrie eingeführt. Doch war es voraussichtlich, daß diese Benützung keine große Zukunft erlebt, indem die Holzkohle ein sehr problematisch wirkendes Reinigungsmittel für die Rübensäfte abgab, und dann, wenn einmal benützt, mußte es aus der Zuckerfabrik ausgeführt werden, weil man keine Wiederbelebungsart derselben kannte und stellte sich solcherart ihre Anwendung finanziell sehr hoch an.

Als man später die ausgezeichneten Eigenschaften der Knochenkohle erkannte, als man erfuhr, daß dieselbe neben dem Farbstoffe auch andere Nichtzuckerbestandtheile absorbire, wurde dieselbe bleibend in der Zucker-Fabrikation eingeführt, und die größten Verdienste um die Einführung derselben hatten sich Desronne, Payen und Pluvier erworben. Die Wirkung der Knochenkohle wurde nun von vielen Männern der Wissenschaft untersucht und studirt, und ließ man die Kohle auf die verschiedenartigsten Substanzen einwirken, um auch hier den Effect der Absorptionskraft zu studiren. Jedenfalls mußte auf diese Art die Literatur über diesen Gegenstand nicht wenig bereichert werden, so daß diese Abtheilung zu den best studirten gezählt werden kann, obwohl noch hie und da Lücken entdeckt werden, deren Ausfüllung der Gegenwart angehört; auch der kleinste Beitrag zur Vervollständigung dieser Station kann von Jedem nur freundlichst begrüßt werden.

Payen (im Jahre 1822) studirte die Absorptionskraft des Spodiums gegen Kalk und seine Verbindungen, und er fand, daß diese Kraft besonders stark gegen diesen

Stoff auftritt, was zur Benützung der Knochenkohle für Zucker-Fabrikationszwecke entscheidend war.

Dubrunfaut (Journ. d. chémie medic. 1849) fand, daß auch die Alkalien vom Spodium aufgenommen werden; Graham (Dingl. Journ. XL) bewies, daß die Knochenkohle ebenso die mineralischen, wie die organischen Stoffe absorbire. Lassaigne (im Jahre 1838) studirte die Wirkung der Knochenkohle auf Jodtinctur und erkannte, daß auch Jod aus seiner Lösung vom Spodium aufgenommen wird. Von dieser Zeit an wurden ebenso zahlreiche wie bedeutende Arbeiten über diesen Gegenstand publicirt, welche Vieles zur Aufklärung dieser besonderen Eigenschaft der Knochenkohle beigetragen haben. So studirten Anthon und Schatten die Absorptionskraft des Spodiums gegen Kalk, Walkhoff bewies die Möglichkeit der Absorption der Alkalisalze, Dr. Cunze und Dr. Reichardt (»Z. f. R., 1869, XIX) unternahmen größere Arbeiten, um die Absorptionskraft der Kohle gegen Salzmischungen in Lösung zu untersuchen, und bewiesen, daß Baryumchlorid am stärksten absorbirt wird. In welchem Sinne diese Absorption geschieht, was für Processe dabei stattfinden, und ob dabei auch chemische Erscheinungen auftreten, dies zu constatiren, unternahmen zahlreiche Gelehrte, von denen wir hier nennen:

Chevalier (»Dingl. J.« XCIX, 1845 aus Compt. rend.),

Fr. Weppen (»Dingl. J.« XCVIII),

Robert Warrington (»Dingl. J« XCIX),

Theodor Graham »Dingl. J.« XL, 1831),

A. E. Esprit (»Dingl. J.« XCVIII),

Garrod und Zlaward-Kandl (»Dingl. J.« XCVI, 1850),

Geiger, Mulder und in neuester Zeit Ferd. Avril.

Die erste Benützung der Knochenkohle in der Zucker-Fabrikation war sehr primitiv; diese wurde in Form von Pulver zu den Säften zugethan, dann wurde damit der Saft eingekocht und endlich durch Leinwandsäcke filtrirt. Nachdem man aber die Wiederbelebungsart dieser Kohle nicht kannte, wurde das so benützte Spodium nach einmaliger Benützung gänzlich aus der Fabrik entfernt und mit neuem ersetzt. Es ist nun klar, daß solche Arbeit einen großen Aufwand erforderte, indem noch bis heutzutage, wo die Kohle vielmals regenerirt wird, diese Station eigentlich die ganze Zucker-Erzeugung am meisten vertheuert. Es mußte nun damals, wo die erste Phase der Saftreinigung ebenfalls noch sehr unvollkommen betrieben wurde und wo der zweiten, der Behandlung der Säfte mit Knochenkohle, die nöthigen Dimensionen nicht ertheilt werden konnten, das resultirende Product einer solchen Qualität sein, daß es keinen Vergleich mit dem heute producirten aushält. Jedenfalls hat zu dieser Vervollkommnung meistens die Erkenntniß beigetragen, daß die Knochenkohle regenerirbar ist, und haben sich durch Angaben der dazu gebrauchten Mittel Dumont und Schatten unsterbliche Verdienste erworben. Der Erstere überdies hat die Einführung der Knochenkohle in Stücken, wie es noch heute üblich ist, veranlaßt, wodurch eine rationellere, fabriksmäßigere Ausnützung der Kohle, sowie auch eine weit einfachere Art der Wiederbelebung derselben ermöglicht wurde. Man erkannte wohl später, daß eigentlich die Knochenkohle in Pulverform am energischesten einwirkt, daß also hier der Effect der Filtration der Säfte über Stückkohle sehr abgeschwächt wird, doch so lange keine neue eigenthümliche Art der Wiederbelebung des Knochenkohle-Pulvers angegeben wird, muß man auf die Ausnützung dieser Facta Verzicht leisten, denn das Pulver kann niemals in Dumont's

Filtern benützt werden, weil der Saft durch eine so hohe Schichte gar nicht durchdringen würde, oder wenigstens sehr langsam, was jedoch bei dem heutigen Stande der Zucker-Production rücksichtlich der Versteuerung unüberwindliche Hindernisse bieten würde. Auch die Wiederbelebungs-Methode, welche auf die Knochenkohle angewendet wird, ist hier nicht durchführbar. Ich erinnere nur an die Gährung, das Waschen und endlich das Glühen des Pulvers, welches letztere schon wegen des immensen Staubens nicht durchführbar ist, indem dann der Aufenthalt der Menschen in diesen Räumen, welcher jetzt schon seine Unannehmlichkeiten hat, ein Ding der Unmöglichkeit wäre. Das Spodium wird nun in zweifacher Form benützt: in Form von Dünnsaftspodium, welches nur zur Filtration der Dünnsäfte dient und grobkörnig ist, dann das Dicksaftspodium, welches feinkörniger ist. Jedenfalls bedingt dann diese Theilung auch eine zweifache Art der Wiederbelebung im Spodiumhause, wo das Dünnsaftspodium mit mehr Säure behandelt wird, während das Dicksaftspodium eine längere Zeit gähren gelassen wird. Der Dünnsaft wird manchenorts auch über die schon benützten Dicksaftfilter filtrirt, was jedoch nicht zu empfehlen ist.

In neuerer Zeit wurde endlich auch die sogenannte Mittelsaft-Filtration aus ihrer Vergessenheit ans Tageslicht gezogen und soll diese die üble Einwirkung der Absüßwässer auf die Säfte um Bedeutendes abschwächen.

Daß bei dem Aufwande, den die Station der Filtration erfordert, auf die Entfernung der Knochenkohle gedacht wurde, daß man dieses Material durch anderes billigeres ersetzen wollte, ist eine bewiesene Thatsache. Man wollte entweder den Gebrauch des Spodiums auf ein Minimum reduciren, also theilweise aus der Fabrik entfernen, man wollte es durch

Surrogate vertreten, oder endlich gänzlich seine Benützung umgehen.

Nur das erste ist theilweise gelungen, die beiden anderen, trotz manchesmal sehr lauter Empfehlungen, fanden bisher keinen Boden, es scheiterte beinahe immer an der Unbrauchbarkeit der angegebenen Methode oder des empfohlenen Surrogates.

II.

Die physikalen Eigenschaften der Knochenkohle und ihre chemische Zusammensetzung.

Die Knochenkohle wird aus den Knochen der Thiere gewonnen und haben also diese letzteren einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die Qualität der erzeugten Kohle.

Lehmann (»Chem. Centralbl.« 1878, S. 495) weist schon auf das Factum, daß die Ausbildung des Knochengerüstes sehr abhängig ist von der Ernährung des Thieres.

Fr. Meyer (»De. Z.« 1873) studirte wieder die Bildung der Knochenkohle aus Knochen, die besonders reich an Knorpelsubstanz waren; diese Knochen lieferten eine sogenannte Glanzkohle, — war jedoch die Knorpelmasse in geringer Menge vorhanden, bildete sich durch das Glühen eine braune Kohle, die ebenso schlecht entfärbte wie die Glanzkohle. Normale Knochen bestehen ihrer Hauptsache nach aus 30 Percent Knorpelmasse und 70 Percent unverbrennlicher Substanz, wenn man die fettreichen Stoffe außer Acht läßt. Die zwei ersten sind miteinander so innig vermengt,

daß man in früherer Zeit eine chemische Verbindung voraussetzte, was jedoch in neuerer Zeit von Maly und Donath zweifellos widerlegt wurde. Dr. Krocker (»De. Z.« 1874, aus »Der Landwirth«) schreibt von den Dämpfen des Knochenmehles zum Behufe der Bodendüngung in dem Sinne, daß durch diese mehr als gewöhnliche mechanische Vermengung der beiden Stoffe eine Substanz gebildet wird, aus welcher, wenn man den einen Stoff auf irgend eine Art entfernt, ein überaus poröses, durch zahlreiche Kanälchen durchdrungenes Material entsteht, so daß dann den Atmosphärilien der Zutritt bis in die innere Masse ermöglicht wird, wodurch das Knochenmehl zur rechten Geltung gelangen kann. Hier geschieht die Entfernung des Knorpels durch das Dämpfen; bei der Knochenkohle-Fabrikation geschieht dies durch das Glühen, wo dann die Knorpelmasse theilweise gänzlich sich in Form von Gasen verflüchtigt, theilweise verkohlt wird, wodurch dann die Spodiummasse entsteht, welche dem Waschschwamme sehr ähnelt; sie hat ein poröses Gefüge, die Kanälchen sind an ihren Innenwandungen mit einer feinen Schichte Kohlenstoff überzogen. Selbstverständlich muß sich die Structur der Kohle immer nach der Structur der ursprünglichen Knochen richten, was dann über die Qualität des erzeugten Materials entscheidet. Man theilt dann die Kohle in verschiedene Sorten ein, deren eine jede auch verschieden bezahlt wird.

In Folge dieser Porosität weist die Knochenkohle eine bedeutende Adhäsion auf, und zwar namentlich gegen flüssige Körper; berührt man ein Stück Spodium mit der Zunge, so fühlt man allsogleich, wie dieses die Nässe von derselben auffängt, und zwar so lange, bis es völlig mit der Flüssigkeit gesättigt ist, dann fällt es von selbst ab. Das Stück Kohle hat seine Adhäsion gegen flüssige Körper verloren,

der Coëfficient seiner Anziehungskraft gegen Wasser ist gleich Null, der Coëfficient der Anziehungskraft gegen die in diesem Wasser gelösten Stoffe bleibt jedoch ungeschwächt aufrecht, und zwar so lange, bis es sich ebenfalls mit diesen gesättigt hat; das Spodium ist ein gänzlich indifferenter Körper.

Normale Knochenkohle soll eine sammtschwarze Farbe haben, obwohl wir oft an ihr eine grüne Färbung bemerken, trotzdem aber ihre Absorptionskraft dadurch nicht im mindesten geschwächt erscheint. Die Knorpelmasse in den Knochen besteht nach der Analyse von v. Bibra:

Kohlenstoff	50·1 Percent
Wasserstoff	7·1 »
Stickstoff	18·4 »
Schwefel	0·2 »
Sauerstoff	24·2 »

Diese verwandelt sich durch Kochen in Wasser in Leim. Die Knochensubstanz, also jene, die unschmelzbar ist, besteht im Großen nach zahlreichen Analysen aus 70 bis 80 Percent dreibasischem phosphorsauren Kalk, neben dem sich immer etwas phosphorsaure Magnesia vorfinden läßt, dann aus kohlensaurem, schwefelsaurem Kalk und etwas Fluorcalcium. In der Knochenkohle findet man dann immer etwas Schwefelcalcium, welches nach der bekannten Reductions-Reaction aus dem schwefelsauren Kalk in Gegenwart von freiem Kohlenstoff beim Glühen entsteht:

$$SO_4\,Ca + 2\,C = S\,Ca + 2\,CO_2$$

Doch Fr. Smith (»Oe. Z.« 1885, S. 817) behauptet, daß der Schwefel nicht an Kalk, sondern hier an Eisen gebunden ist, wo er also als Schwefeleisen gegenwärtig ist, und begründet diese seine Theorie damit, daß Schwefelcalcium mit verdünnter Essigsäure zersetzt wird, wobei Schwefel-

wasserstoff entweicht, wogegen dies bei Schwefeleisen nicht der Fall ist; dieses wird mit Essigsäure nicht zersetzt, wohl aber mittelst verdünnter Salzsäure.

Fr. Smith behauptet, daß die Knochenkohle nach Zugabe von Essigsäure keinen Schwefelwasserstoff-Geruch entwickelt, was jedoch augenblicklich geschieht, wenn man etwas Salzsäure zusetzt; daraus schließt er, daß das Spodium kein Schwefelcalcium enthält.

Dr. Scheibler führt jedoch auf Grund der von ihm gemachten Erfahrungen an, daß dies nur bei dem Spodium der Fall ist, welches zur Filtration exotischer Zucker verwendet wurde. Uebrigens kann sich ein Jeder selbst davon überzeugen, daß gewöhnliches Spodium nach Zugabe von Essigsäure sogleich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Zur Erkenntniß der Zusammensetzung der Knochenkohle sollen folgende Detail-Analysen beitragen:

Neues Spodium.

Wasser	2·46	Percent
Kohlenstoff	8·32	»
kohlensaurer Kalk .	4·76	»
Schwefelcalcium .	0·27	»
phosphorsaurer Kalk	80·02	»
Sand und andere .	4·36	»
	100·19	Percent

Knochenkohle, die F. Avril zu seinen Studien verwendete:

Neues Spodium.

			überrechnet
Wasser	3·045 %	Wasser	3.045 %
Kohlenstoff . . .	9·276 »	Kohlenstoff . . .	9·276 »
Sand	0·324 »	Sand	0·324 »

		überrechnet	
Eisenoxyd . . .	0·340 %	Eisenoxyd . . .	0·340 %
Kalkoxyd . . .	45·790 »	kohlens. Kalk . .	7·403 »
Schwefelsäure .	0·059 »	phosphors. Kalk .	75·095 »
Phosphorsäure .	34·400 »	schwefels. Kalk . .	0·099 »
Kohlensäure . .	3·258 »	Kalk, nicht gebund.	0·910 »

Berücksichtigt wurde nicht: Chlor, Magnesium, Alkalien und Schwefel.

Das wiederbelebte Spodium weist einige Abweichungen von der Zusammensetzung des neuen auf.

Spodium, welches F. Avril zu seinen Studien verwendete:

Wiederbelebt:

		überrechnet	
Wasser	1·100 %	Wasser	1·100 %
Kohlenstoff . . .	3·412 »	Kohlenstoff . . .	3·412 »
Sand ꝛc. . . .	1·428 »	Sand ꝛc. . . .	1·428 »
Eisenoxyd . . .	0·975 »	Eisenoxyd . . .	0·975 »
Kalkoxyd . . .	50·161 »	kohlens. Kalk . .	5·908 »
Schwefelsäure .	0·372 »	phosphors. Kalk .	80·978 »
Kohlensäure . .	2·599 »	schwefels. Kalk .	0·632 »
Phosphorsäure .	37·059 »	organ. Stoffe .	1·896 »
organ. Stoffe . .	1·896 »	Kalk, an keine der hier genannten Säuren geb. .	2·600 »
Schwefel . . .	0·062 »		

Nach der Methode Schreiber regenerirtes Spodium und zum Vergleiche mit diesem Analyse einer Sorte neuer Knochenkohle:

Neues.		Regenerirtes.	
Wasser	5·240 %	Wasser	2·000 %
Kohlenstoff . . .	8·538 »	Kohlenstoff . . .	6·818 »

Neues.		Regenerirtes.	
kohlens. Kalk . .	6·960 %	kohlens. Kalk . .	8·460 %
phosphors. Kalk .	79·262 »	phosphors. Kalk » Magnes. ꝛc.	82·722 »
lösl. org. Subst. .	0·066 %	lösl. org. Subst. .	0·032 %
lösl. mineral. » .	0·364 »	lösl. anorg. » .	0·090 »

Der dreibasische phosphorsaure Kalk $(PO_4)_2 Ca_3$ bildet die eigentliche Structur des Spodiums und ertheilt der ganzen Masse einen gewissen Zusammenhang. Er bildet die feinen Kanälchen und Poren, welche die erste Grundbedingung der Wirkung der Knochenkohle bilden, und man kann mit Bestimmtheit annehmen, daß von der Menge des im Spodium enthaltenen phosphorsauren Kalkes die Qualität desselben abhängig ist. Findet man in einer wiederbelebten Knochenkohle eine geringere Menge an dieser Verbindung, so kann man behaupten, daß diese irrationell regenerirt wurde, daß zu viel Salzsäure zum Auskochen ꝛc. verwendet wurde, wodurch dann eine entsprechende Menge an phosphorsaurem Kalk in Lösung kam, wie öfters schon bewiesen wurde. (Preis »Z. f. R.« in Böhmen 1880.) In Folge dessen muß dann wohl der Zusammenhang des Spodiums leiden, die Structur der Knochenkohle wird vernichtet, dieselbe wird dann leicht bröcklich und verwandelt sich gern im Laufe der Wiederbelebungs-Procedur in unbrauchbaren Kohlenstaub.

Ist jedoch die Menge des phosphorsauren Kalkes im neuen Spodium abnormal, so kann man dies auf die schlechte Ernährung des Thieres zurückführen.

Zur Bestimmung des phosphorsauren Kalkes in der Knochenkohle construirte Dr. A. Dantine einen eigenthümlichen Aräometer, mit dem er eine Kalkphosphat-Lösung,

die man durch Digeration des Knochenkohlen-Pulvers mit Salzsäure erhält, die Dichte abspindelt, aus der man mit Hilfe einer zugegebenen Tabelle den enthaltenen phosphorsauren Kalk berechnet. Diese Methode ist wohl chemisch nicht richtig, doch für die praktischen Bedürfnisse in der Zuckerfabrik mehr als genügend.

Schon im Jahre 1869 hat Prof. Dr. F. Krocker (»Der praktische Maschinen-Constructeur«, 1869, IV., 4., Nr. 76, 30) eine ähnliche Methode zur praktischen einfachen Ermittelung des phosphorsauren Kalkes in Spodiumabfällen angegeben, die man zu ähnlichen Zwecken wie die von Dr. Dantine anwenden kann, und stützt sich diese auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Knochenkohle; je größer dasselbe, desto mehr Kalkphosphat muß enthalten sein. Der in der Natur vorkommende Phosphorit (Apathit) hat ein specifisches Gewicht von 3·17 bis 3·25, welche jedenfalls im Spodium geringer sein muß in Folge der beigemengten specifisch leichteren Verbindungen (kohlensaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia, Alkalien ꝛc.). Weiß gebrannte Knochen haben ein specifisches Gewicht von 2·999 bei 14 Grad C., die porösen nur 2·980, es muß sich also das specifische Gewicht nach der Temperatur, bei welcher das Spodium geglüht wurde, ändern. Reiner Kohlenstoff, welcher als Absatz bei der Gewinnung von Leuchtgas in den Leitungsröhren sich ablagert, hat nach Marchand (»Journal für prakt. Chemie«, 26, 482) ein specifisches Gewicht von 1·723, die kalkigen und sandigen Beimengungen werden ein dem specifischen Gewichte von Quarz nahegelegenes haben = 2·65 und darum wird eine Spodiumsorte mit dem größten Gehalte an phosphorsaurem Kalk das annähernde specifische Gewicht der Knochenerde haben = 2·98. Jedenfalls wird die so gefundene Zahl für den phosphorsauren Kalk imme

ein wenig von der durch die directe Analyse ermittelten Ziffer abweichen, doch für die praktische Ausführung eignet sich diese Methode sehr gut.

Aehnliche Untersuchungen, von Krocker ausgeführt, sind folgend verzeichnet.

Spec. Gewicht der Spodium-Abfälle	Phosphorsaurer Kalk	Kohlenstoff	Sand
2·82	78·91	3·60	2·—
2·80	78·48	4·20	2·80
2·74	76·95	6·50	4·—
2·55	64·70	7·50	10·40
2·48	56·94	14·50	22·30
2·47	54·50	11·30	26·37
2·44	46·87	9·40	37·—

Diese Untersuchungen führte der genannte Autor mit Hilfe der Regnault'schen Flaschen aus.

Die phosphorsaure Magnesia begleitet immer in geringen Mengen den phosphorsauren Kalk schon in den Knochen.

Société Th. Pilter in Paris, haben bei der Bereitung eines Spodium-Surrogats das Hauptaugenmerk auf die Gegenwart von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia gerichtet, wo dann die erste Verbindung eine mechanische, die zweite eine mehr chemische Wirkung ausüben sollte, und zwar in der Weise, daß die phosphorsaure Magnesia in Berührung mit freiem Kalk eine Zersetzung erleidet; es soll sich phosphorsaurer Kalk bilden und freie Magnesia in Lösung übergehen:

$$(PO_4)_2\,Mg_3 + 3\,CaO = (PO_4)_2\,Ca_3 + 3\,MgO.$$

Weiter soll die phosphorsaure Magnesia die Ursache der Absorption der flüchtigen Ammoniumsalze, so wie des freien Ammoniaks sein. (»Oe. Z.« 1877, Januar.) Sollte

dies bei der gewöhnlichen Filtration stattfinden, namentlich bei der Anwendung neuer Knochenkohle, wo also immer Magnesia in die Säfte übergehen müßte, so würden dann bei der bekannten Eigenschaft dieser Verbindung, den Zucker stets feucht zu erhalten, alle unsere Zucker, hauptsächlich aber der Brotzucker, immer feucht sein, was eine der größten Widerwärtigkeiten bei der Production der Brotwaare abgiebt. — Dies ist jedoch glücklicherweise nicht der Fall und dürfte also jene Behauptung etwas übertrieben genannt werden. Auch dürfte logisch einmal gebrauchtes Spodium keinen Magnesiaphosphat enthalten. Uebrigens gründet auch Melsens (»Deutsche Ind.-Ztg.« 1875, S. 21) auf dieser, dem Magnesiaphosphat zugeschriebenen Eigenschaft die Wirkung des von ihm empfohlenen Spodiumsurrogats.

Der kohlensaure Kalk befindet sich als solcher schon in den Knochen und verbleibt auch in dieser Form in der Knochenkohle; seine Menge variirt zwischen 6 bis 8 Percent, welche als zu der Structur gehörig betrachtet werden muß, so daß seine theilweise Entfernung den Zusammenhang der Knochenkohle vernichten würde. Deswegen muß bei der Wiederbelebungs-Procedur das Hauptaugenmerk auf diesen Bestandtheil der Knochenkohle gerichtet werden, da bei einer größeren Menge der angewendeten Salzsäure hauptsächlich diese Verbindung mehr noch als Kalkphosphat leidet, wodurch wir uns das Spodium ruiniren würden. Die Menge der Salzsäure wird also auf den von der Knochenkohle aufgenommenen Kalk berechnet und nimmt man als Grundbasis, daß eine normale Kohle nicht mehr und nicht weniger als 7 Percent kohlensauren Kalk enthalten soll.

Der schwefelsaure Kalk kommt schon in den Knochen in kleiner Menge vor, folglich muß er auch im neuen Spodium enthalten sein, doch hauptsächlich nimmt seine

Menge während der Regeneration zu, und zwar wird er mit der Salzsäure dem Spodium zugeführt. Auch das Fabrikswasser, welches Gyps enthält, bildet eine Quelle der Gypsaufspeicherung im Spodium, welches gegen jene Verbindung einen bedeutenden Absorptions-Coëfficienten besitzt. Auch das Saturationsgas enthält schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als Producte der unvollständigen Verbrennung der Kohle in den Generatoren, aus dem Coaks ꝛc., welche zur Saturation in die Säfte gebracht werden, hier sich oxydiren und mit Kalk jene Verbindung eingehen; doch kann dies nur dort geschehen, wo das Saturationsgas unvollkommen gereinigt wird.

Die Entfernung des Gypses aus der Knochenkohle geschieht mit Hilfe von Sodalösung, mit welcher das Spodium behandelt wird. Der Gyps ruinirt das Spodium, indem beim Glühen der bekannte Reductions-Proceß stattfindet, wobei wir Verluste an Kohlenstoff zu verzeichnen haben, und das hier resultirende Schwefelcalcium hat wieder einen schädlichen Einfluß auf die Säfte.

Das Eisen gelangt in den Saft aus dem Fabrikswasser, indem es sich öfters in Form von löslichen kohlensauren Salzen vorfindet, und zwar manchenorts in genugsam beträchtlichen Mengen; dann wird es vom Safte aus den verschiedenen Werksvorrichtungen abgewaschen und gelöst, namentlich am Anfange der Campagne, wo die Apparate sich während der Sommerpause mit einer oft mächtigen Rostkruste überzogen haben. Die Knochenkohle absorbirt diesen Stoff in großen Mengen.

Manche alkalische Verbindungen findet man immer im Spodium, ja, auch in neuem, indem dieselben schon in den Knochen vorhanden waren, wie dies auch Pellet (»Revue d. ind. et d. sciences chim. et agric. II.,

Nr. 22) bewies; er fand bei manchen Sorten neuer Knochenkohle bis 0·15 Percent Alkalien und führt dies auf den Umstand zurück, daß in den Knochen die Alkalien ein Schutzmittel für die Fettstoffe bilden, um sie vor Verderbniß zu schützen; — nachdem dann bei der Fabrikation des Spodiums die Fette nicht genugsam entfernt werden, verbleiben auch jene in den Knochen, wo bei dem folgenden Glühungsprocesse correspondirende Alkalisalze sich bilden.

Pellet bestimmte die Mittelziffer für die Alkalien, die im neuen Spodium enthalten sind; sie beträgt 0·05 Percent.

Darum wird auch allgemein das Waschen des neuen Spodiums vor dessen Gebrauche anempfohlen und kann man zu dieser Procedur am besten mit Salzsäure angesäuertes Wasser nehmen.

Die Kieselsäure gelangt in die Knochenkohle aus dem Rübensafte, indem sie sich immer, wohl aber in geringen Mengen vorfindet, und welche durch die vorgehende Saturation nur in geringem Maße abgeschieden wird; außerdem ist sie hier in Form von Sand vertreten, welcher immer als Beimengung das Spodium begleitet. Das bekannte Glasigwerden des Spodiums nach dem Glühen hat theilweise hier seinen Ursprung, wenn die Kieselsäure durch unvollkommene Regeneration nicht völlig entfernt wurde; jedoch hauptsächlich sind an diesem unliebsamen Umstande meist die im Spodium verbliebenen organischen Stoffe schuld, welche durch ein zu mildes Glühen nicht in flüchtige Stoffe verwandelt werden, sondern nur halbgeglüht, die Poren verstopfen und aus dem porösen Spodium einen massiven Körper machen, dem alle Absorptionskraft völlig abgeht.

Endlich wird behauptet, daß auch freier Kalk sich im neuen Spodium vorfindet, obwohl es unbegreiflich ist, wie derselbe neben den sich beim Glühen der Knochen bildenden

Verbindungen mit saurer Reaction, sowie der Kohlensäure, die hier resultirt, bestehen kann. Eher wäre hier die Annahme des Vorhandenseins der organisch sauren Kalk-Verbindungen richtiger, und in der That kann man dieselben immer nachweisen.

Der phosphorsaure Kalk, die phosphorsaure Magnesia, dann kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk bilden den sogenannten erdigen Bestandtheil der Knochenkohle: die Knochenerde oder die Knochenasche.

Der Kohlenstoff, manchmal auch Stickstoffkohle genannt, weil immer etwas Stickstoff, dem von manchen Autoren besondere Rolle zugeschrieben wird, zugegen ist, ist das Product des Glühungsprocesses der Knorpelmasse der thierischen Knochen. Er enthält auch etwas Wasserstoff. Die Knorpel enthält hauptsächlich stickstoffhaltige Substanzen, deren manche in dem Kohlenstoffe des Spodiums verbleiben und zugleich zu der besonderen Eigenschaft desselben das ihre beitragen sollen.

Dieser Kohlenstoff belegt die Wandungen der von dem phosphorsauren und kohlensauren Kalk gebildeten Poren und Kanälchen in einer sehr dünnen Schichte, er ertheilt dem Spodium die angenehme schwarze Färbung, und soll er es sein, dem die Zuckertechnik die Wirkungsweise des Spodiums verdankt.

Wir können nicht umhin, auf die Mißbräuche hinzuweisen, welche bei dem Verkaufe des Spodiums an die Zuckerfabriken geschehen; es sollten sich gerade die Spodiumfabrikanten daran gelegen sein lassen, eine prompte Waare zu liefern und nicht eine Waare auszubieten, die mit 10 Percent altem Glas, Nägeln, Porzellan ꝛc. gefälscht ist.

III.

Die Wirkungsweise des Spodiums.

Die Ansichten über die Art und Weise der Wirkung des Spodiums sind ebenso zahlreich als verschieden und bildete sich mit der Zeit ein solches Chaos von Erklärungen dieser Eigenschaft, daß es beinahe schwer ist, den rechten Weg zu finden, diesen Proceß richtig und klar zu beleuchten; zahlreiche Gelehrte widmeten diesem interessanten und schwierigen Probleme die größte Aufmerksamkeit, wohl aber mit ungleich guten Resultaten, und kann dieses traurige Factum auch theilweise, wie Barbet trefflich in seiner Abhandlung: »Ueber die Rolle der Knochenkohle in der Zuckerfabrik« (Scheibler's »Neue Zeitschrift f. Z.-I.« 1879, Nr. 5, 7, 8, aus »Revue d. ind. et d. sciences chim. et agric.«) bemerkt, dem zugeschrieben werden, daß eigentlich die Meisten sich daran gelegen sein ließen, die Theorien ihrer Vorgänger zu widerlegen, nicht aber durch neue, wahrscheinlichere Ansichten das Wissen über diese Frage zu vermehren.

Der Zweck dieser Abtheilung ist, die bedeutenderen Arbeiten auf diesem Gebiete aufzuzählen und die Lücken, die dadurch sichtbar werden, auf Grund tiefer Studien nach Möglichkeit auszufüllen.

Schon in den Anfängen der Verwendung des Spodiums schrieb die Société de Pharmacie in Paris eine Preisaufgabe aus, um zu erfahren, was eigentlich die thierische Kohle zu so werthvollem Materiale macht. Sie stellte drei Fragen auf:

1. Wie wirkt das Spodium als Entfärbungsmittel und welche Veränderungen finden in seinem Innern dabei statt?

2. Wie wirken bei der Entfärbung die fremden Bestandtheile, welche das Spodium enthält?

3. Ob nicht der physische Zustand der Thierkohle die Hauptbedingung für die ausgezeichnete Kraft derselben auf Farbstoffe bildet.

Auf diese Fragen wurden sechs Antworten überreicht, von denen die Arbeiten von Payen, Bussy und Dessosses mit Preisen ausgezeichnet wurden.

Bussy, sowie Payen stimmten auf Grund ihrer Studien in dem Ausspruche überein, daß die Entfärbungskraft der Knochenkohle abhängig ist von dem physikalen Zustande des Kohlenstoffes, der in der Knochenkohle enthalten ist, und daß die Vertheilung dieses Kohlenstoffes, sowie die Porosität des Spodiums den größten Einfluß auf die Absorption der Farbstoffe ausübt.

Später wurden Detailstudien unternommen und kam man endlich so weit, daß einer jeden im Spodium enthaltenen Verbindung eine besondere Kraft zugeschrieben wurde; es wurde die Wirkungsweise der Knochenkohle als die Resultante der einzelnen Wirkungen der Bestandtheile aufgefaßt.

So wurde dem phosphorsauren Kalk mehr eine mechanische, der phosphorsauren Magnesia eine mehr chemische Wirkung beigeschrieben, ja, selbst in neuester Zeit behauptet Barbet, daß von der Gegenwart des dreibasischen Kalkphosphats, sowie des schwefelsauren Kalkes die Absorption von kohlensauren, oxalsauren und citronensauren Alkalien abhängig ist. Wie schon früher erwähnt wurde, basirt Th. Pilter in Paris, sowie Melsens die Wirkung seiner Surrogate auf den Gehalt an phosphorsauren Kalk und

phosphorsaurer Magnesia. Der phosphorsaure Kalk spielt nach den Arbeiten von Graham, Warrington, Avril ꝛc. eine Rolle bei der Absorption der Salze schwerer Metalle, indem namentlich bei den schwefelsauren Salzen dieser zersetzt wird. — Die Base wird absorbirt und die Schwefelsäure wirkt auf das dreibasische Kalkphosphat in der Weise, daß sich schwefelsaurer Kalk bildet und Phosphorsäure frei wird, es bildet sich lösliches Superphosphat. Immer konnte in solchen Lösungen Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Nach Dr. J. Schwarz (»De. Z.« 1872) wirkt die Gegenwart von phosphorsaurem Kalk auf die Absorption der Farbstoffe in einem großen Maßstabe; trockener Kohlenstoff absorbirte aus saurer Indigolösung 5·04 Percent (auf Kohlenstoff), aus neutraler 1·92 Percent. In Verbindung dieses Kohlenstoffes mit phosphorsaurem Kalk wurden aus saurer Indigolösung 9·7 Percent Farbstoff absorbirt; die Knochenasche allein absorbirte 0·1019 Percent Indigo.

Einen anderen Versuch unternahm er in dieser Weise:

Die Knochenkohle absorbirte aus einer siedenden Indigcarminlösung . . . . . 0·01092 Gramm } Indigo
Kohlenstoff aus der Knochenkohle ebenso 0·02116 » }
Also zusammen 0·03208 Gramm.

Grobkörniges Spodium absorbirte aus derselben Lösung in gleicher Zeit . . . . . 0·02950 Gramm,
feinkörniges Spodium dagegen . . . . . 0·04250 »

Mayer und Anthon fanden, daß die Knochenerde ebensoviel Farbstoff absorbire, als gleiche Mengen Knochenkohle, doch hat die erstere nicht die Eigenschaft, Kalk aus dem Kalksaccharate aufzunehmen.

Der kohlensaure Kalk bildet dann einen Theil der Knochenerde und muß also als ein zum Ganzen gehöriger

Bestandtheil betrachtet werden; hauptsächlich leidet er bei den Wechselzersetzungen am meisten, da er zugänglicher ist als Kalkphosphat.

Nach Dantine wirkt der schwefelsaure Kalk bei seiner Anwesenheit immer schädlich, indem einzelne Partien phosphorsauren Kalkes von diesem Stoffe umhüllt werden, so daß sie zu ihrer eigentlichen Geltung nicht gelangen können.

Die größte Wirkungsweise wurde jedoch dem in der Knochenkohle enthaltenen Kohlenstoffe zugeschrieben, hauptsächlich wurde aber immer auf den Stickstoff hingewiesen, dem beinahe wundervolle Eigenschaften betreffs der Absorption zugesprochen wurden. Jedenfalls hat sich diese Anschauungsweise in den Zuckerfabriken aus dem Grunde eingebürgert, daß die weißgebrannte Knochenkohle völlig ihrer Wirkung beraubt ist, was in vielen Fällen auch der Fall ist; Barbet jedoch spricht sich über diesen Gegenstand in sehr sinnreicher und sympathischer Art aus, indem er darauf hinweist, daß in den meisten Fällen, wo der Kohlenstoff im Spodium verbrennt, dabei so eine hohe Temperatur entwickelt wird, welche weit höher ist, als jene der Glühöfen, daß die hier enthaltenen Alkalien bei Gegenwart der Kalk-Verbindungen völlig verglasen, wodurch die Spodiumstructur fast ganz vernichtet wird. Jedenfalls gilt das in noch höherem Grade von der schon gebrauchten Knochenkohle, und muß man also den Grund der schlechten Wirkung solcher Kohle in diesem suchen. Daraus kann man weiter folgern, daß eine nach und nach des Kohlenstoffes beraubte Knochenkohle ebenso wirken würde, wie solche mit normalem Kohlenstoffgehalt.

Brimmeyer schreibt dem Kohlenstoffgehalte im Spodium die absorbirende Kraft für Jod, Chamäleon, Rosanilin ꝛc. zu.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

An die, im vorigen angeführten Versuche des Prof. Dr. J. Schwarz reihen sich dessen Untersuchungen, welche er mit Knochenasche ausgeführt hat. Er glühte die Knochenasche einmal mit Zucker, das anderemal mit Leim, und erhielt also eine regenerirte Knochenkohle, welche einen stickstofffreien (beim Glühen mit Zucker) und dann einen stickstoffhaltigen (beim Glühen mit Leim) Kohlenstoff enthielt. Er konnte auf diese Art den Einfluß des Stickstoffes im Kohlenstoffe auf die Absorption des Farbstoffes prüfen, und wurde zu diesem Behufe eine Indigolösung gebraucht, und zwar in saurer und neutraler Lösung, siedend und kalt, um auch den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionskraft festzustellen.

10 Gramm Knochenerde absorbirte	Gewichts-Percent Indigo
aus saurer Lösung	
1. mit Zucker geglüht bei Siedehitze	0·0557
2. » » » » gewöhnl. Temperatur	0·0645
3. » Leim » » Siedehitze	0·0546
4. » » » » gewöhnl. Temperatur	0·0557
aus neutraler Lösung	
5. mit Zucker geglüht bei Siedehitze	0·0240
6. » Leim » » »	0·0196.

Aus diesen hier angeführten Untersuchungen kann man schließen, daß der im Kohlenstoffe vorhandene Stickstoff keine Rolle bei der Farbstoff-Absorption spielt, indem von Indigo von der Knochenerde, welche mit Zucker geglüht wurde, ebensoviel aufgenommen wurde, wie von jener mit Leim geglühten; weiter ist hier ersichtlich, daß eine aus Knochenerde regenerirte Knochenkohle ebenso wirksam sein kann, wie die ursprüngliche.

Die Wirkung des Spodiums, der Knochenasche und der aus derselben regenerirten Knochenkohle vergleicht Dr. Schwarz folgendermaßen:

Wenn wir die Absorptionskraft des Spodiums für Farbstoffe stellen . . . . . = 100,
dann ist diese bei der regenerirten Kohle . . . . = 46
und bei der Knochenasche . . . . . = 26.

Auch Barbet bezweifelt die Bedeutung des Stickstoffes, welcher nur bei unvollkommener Wiederbelebung der Knochenkohle in derselben in Form von an Stickstoff reichen Substanzen verbleiben kann und aus denen sich beim Glühen Cyan-Verbindungen bilden, welche durch das Dämpfen des Spodiums im Filter zerlegt werden, wobei Ammoniak frei wird und durch seinen eigenthümlichen Geruch sich kundgiebt.

Vor einiger Zeit wurden Ansichten über die Wirkungsweise des Spodiums publicirt, welche auf eine rein chemische Wirkung der im Spodium enthaltenen Stoffe zurückgeführt wurden, die jedoch ein mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse haben; doch müssen wir dieselben der Vollständigkeit wegen anführen.

Schon Anthon (Dingler's »Journal« 160) deducirt die Absorptionskraft des Spodiums für Kalk aus der in den Poren der Kohle verdichteten Kohlensäure, welche als solche mit Kalk zu kohlensaurem Kalk sich verbindet und in dieser Form an Spodium niedergeschlagen wird. Hauptsächlich aber gründet C. Werneking (»Oe. Z.« 1872, 145) die ganze eigenthümliche Wirkungsweise des Spodiums auf ähnliche Anschauungen, wie solche auch Anthon seinerzeit veröffentlicht hatte. Er widerspricht nicht der Ansicht, daß die Absorptionskraft des Spodiums eine Folge der Attraction ist, welche durch die ungewöhnliche Vertheilung der Knochenkohle, also der großen Fläche bedingt ist, bezieht aber diese Attraction in erster Reihe auf die gasförmigen Körper und weist auf das Factum hin, daß ein Volumen Spodium 50 Volumen gasförmige Stoffe aufzunehmen im

Stande ist, so daß nicht nur die Luft als solche (also Stickstoff und Sauerstoff), sondern auch die in dieser enthaltenen anderen Gase (Kohlensäure 2c.) im Spodium in einem gewissen Zustande der Verdichtung sich vorfinden und als solche auch auf die mit diesem Spodium in Berührung gebrachten Körper allsogleich einwirken.

Daß die comprimirten Gase, also z. B. die Kohlensäure, in dieser Form ganz andere Eigenschaften erhält, als bei gewöhnlichem Drucke, dies bestätigt auch Barbet, dann Edm. O. v. Lippmann (»Oe. Z.«, März 1880); die Kohlensäure, als die schwächste Mineralsäure, eignet sich nicht zur Invertation von Zucker, doch verdichtet unter einem gewissen Drucke, hat sie dieselben Eigenschaften wie eine starke Säure. Ebenso wird Stärkezucker durch Kohlensäure unter Druck in Fruchtzucker verwandelt, was bei gewöhnlichem Drucke nur die stärkste Säure, die Schwefelsäure, zu thun im Stande ist.

Nach Werneking wirken also hier die freien Gase jedes für sich, und zwar wirkt dann der Sauerstoff als Oxydationsmittel auf die Farbstoffe, welche dadurch in andere farblose Körper überführt werden; die Kohlensäure wirkt hier als Entkalkungsmittel und endlich der Stickstoff ist hier die Ursache der Bildung des Ammoniaks bei dem Dämpfen der Knochenkohle, wo der Wasserstoff aus dem Wasser sich mit Stickstoff zu jener Verbindung verbindet. Daß hier factisch der Sauerstoff als Oxydationsmittel wirkt, sucht Werneking damit zu beweisen, daß manchmal diese Oxydation so weit geht, daß auch der im Safte enthaltene Zucker dieser Einwirkung unterliegt und in Milch- und Ameisensäure 2c. überführt wird. Eine ähnliche Arbeit wurde von Fr. Meyer (»Oe. Z.« 1873) veröffentlicht. Dieser Autor untersuchte die Bedeutung eines jeden Bestandtheiles

der Knochenkohle in Bezug auf die Absorptionskraft für verschiedene Stoffe und gelangte zu dem Resultate, daß die Gegenwart von Kohlenstoff unbedingt nothwendig ist zur Absorption von Kalk, wo jener als Kohlensäure-Entwickler fungirt; zur Absorption von Farbstoffen ist jedoch der Kohlenstoff nicht nothwendig. Er präparirte eine Thonart auf eine gewisse Weise, so daß sie völlig vom Kohlenstoffe frei war — dieser Thon entfärbte ebenso gut wie die beste Sorte der Knochenkohle dortiger Fabrik. Dieselbe Thonart mit Kohlenstoff gemengt, entkalkte dann ebenso gut. Er ließ diese beiden Thonpräparate auf Kalksaccharate einwirken und fand:

	9 Gramm normaler Knochenkohle	9 Gramm Knochenerde	19 Gramm Thonpräparat mit Kohlenstoff	16 Gramm Thonpräparat ohne Kohlenstoff
	Zweistünd. Einwirkung		Einstündige Einwirkung	
Vor dem Versuche enthalten Ca O .	0·2296	0·2296	0·6776	0·6776
Nach dem Versuche enthalten Ca O .	0·0588	0·1652	0·4620	0·6440
Also absorbirt Ca O	0·1708 = 1·89%	0·0644 = 0·66%	0·2156 = 1·13%	0·0336 = 0·21%

Aus derselben Knochenkohle bereitete er sich den Kohlenstoff (durch die Einwirkung der Salzsäure), welcher blos durch Sand u. s. w. verunreinigt war, und glühte eine Partie an freier Luft, die andere im reinen Wasserstoffstrome, welcher völlig frei von Sauerstoff- und Kohlensäure-Beimengung war, und ließ dann beide auf eine Kalksaccharat-Lösung, welche 20 Percent Ca O enthielt, einwirken, wobei sich herausstellte, daß der Kohlenstoff als Kohlensäure-Erreger absolut zur Absorption von Kalk gegenwärtig sein

muß. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Der Kohlenstoff enthält		Die Zeitlänge der Einwirkung auf das Saccharat und die Kalk-Absorption in Percenten					
reinen Kohlenstoff	anorganische Stoffe	nicht geglüht		geglüht im Wasserstoffstrome	geglüht im trockenen, kohlensäurefreien Wasserstoffstrome		
Percent	Percent	St.	Min.	Percent	St.	Min.	Percent
58·67	41·33	1	30	4·28	2	30	2·46
88·85	11·15	2	5	6·11	5	15	2·21
92·11	7·89	1	30	8·46	1	40	2·25
92·11	7·89	19	45	9·97	19	45	5·03

Aehnliche Versuche wurden mit Knochenkohle zur Vergleichung vorgenommen und sind die Resultate hier verzeichnet:

Knochenkohle geglüht im Wasserstoffstrome hat absorbirt:	Knochenkohle geglüht bei freiem Luftzutritt hat absorbirt:
2·29 Percent,	2·54 Percent,
2·01 »	2·71 »
1·08 »	1·21 »
1·70 »	2·— »
1·57 »	1·88 »

Weitere Studien in ähnlichem Sinne sind in »Z. f. R.«, VIII., S. 16 und XVIII., S. 345 verzeichnet.

Die Arbeiten des Dr. H. Eulenberg und Dr. H. Vohl (»Z. f. R.« 1871, S. 33), sowie jene von Dr. Reichardt und Cunze beweisen, daß in den Poren der Knochenkohle immer Kohlensäure und Kohlenoxyd enthalten ist.

Dr. Scheibler, die bekannte Capacität auf dem Gebiete der Zuckerchemie, unternahm zur Widerlegung der Werneking'schen Ansichten einige Arbeiten: Er nahm

zwei Partien einer Knochenkohlesorte und glühte einmal im Wasserstoffstrome, das anderemal an freier Luft und ließ beides auf eine Kalksaccharat-Lösung einwirken. In gleicher Zeit wurde von beiden Arten gleich viel Kalk aufgenommen (»Z. f. R.«, 1872, S. 101).

Dr. Kohlrausch behandelte eine mit Farbstoff völlig gesättigte Knochenkohle mit Ammoniak und es gelang ihm, 98 Percent des ursprünglichen unverwandelten Farbstoffes zu erhalten, woraus ersichtlich ist, daß der von der Kohle absorbirte Farbstoff keineswegs oxydirt, also vernichtet sein konnte.

Interessant ist, daß Werneking seine Behauptung von der Bildung des Ammoniaks beim Dämpfen des Spodiums zur Fabrikation der Ammoniumsalze anempfehlen wollte, was aber nach den Arbeiten des Dr. O. Kohlrausch völlig widerlegt wurde. Dieser glühte eine Partie Spodium siebenmal nacheinander aus, worauf dieses nicht die mindesten Spuren Ammoniakgas entwickelte. Es ist also klar, daß der hier sich bildende Ammoniak immer die Folge der in den Glühöfen zersetzten Stickstoffkohle ist, welche bei dem Dämpfen einer weiteren Zerlegung unterliegt. Darum empfiehlt Dr. Kohlrausch, das Glühen der Knochenkohle nur so weit zu leiten, daß kein Ammoniakgeruch wahrnehmbar wird, und das Dämpfen des Spodiums in den Filtern wieder so lange auszuführen, bis dieser charakteristische Geruch vollständig sich verliert. Das Entgegengesetzte empfiehlt Werneking: das Dämpfen des Spodiums in den Filtern soll so schwach als möglich betrieben werden und die zur Filtration gelangenden Säfte sollen einen niederen Temperaturgrad haben, um der Bildung von Ammoniak auszuweichen, welcher sehr schädlich auf die Zuckersäfte einwirkt.

F. Jičinský bespricht ebenfalls die Anschauung von der Absorption des Kalkes durch die in der Knochenkohle verdichtete Kohlensäure, doch kommt er zu dem Schlusse, daß dies wohl der Fall ist, blos aber bis zu der Grenze, wo die enthaltene Kohlensäure neutralisirt wird, von welcher Zeit dann die Absorption des Kalkes in Form von Calciumoxyd geschieht, der erst im Laufe der Wiederbelebungs-Methode im Spodiumhause sich in kohlensauren Kalk verwandelt. Er behauptet weiter, daß der Gehalt an Kohlenstoff der Knochenkohle keine Rolle bei der Entfärbung spielt, indem seine Versuche zeigten, daß eine Knochenkohle mit 0·2 Percent Kohlenstoff ebenso gut entfärbte, wie jene mit 8 bis 9 Percent.

Diese alle hier ausgesprochenen Ansichten, welche sich zu der chemischen Wirkungsweise des Spodiums neigen, lassen sich, neben den ausgezeichneten widerlegenden Arbeiten von Dr. Scheibler, Dr. O. Kohlrausch ꝛc. auch im praktischen Sinne glänzend widerlegen, obwohl jene eigenthümlicher Weise mit analytischen Belegen ausgestattet sind. Erstens ist nachweisbar, daß der Farbstoff in seiner ursprünglichen Form im Spodium absorbirt sich vorfindet und daß er also nicht durch Oxydation zerstört sein konnte (Dr. Kohlrausch). Der Kalk wird in Form von Calciumoxyd absorbirt, wie Dr. Stammer, Divis und Jičinský auf Grund ihrer Arbeiten behaupten, und wird dieser erst beim Liegen an freier Luft in kohlensauren Kalk umgewandelt. Dr. Scheibler construirte wohl einen sehr sinnreichen Apparat zur Bestimmung des vom Spodium während der Filtration aufgenommenen Kalkes, wo jedoch immer die Gegenwart des kohlensauren Kalkes vorausgesetzt wird, indem die mit Hilfe von Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure ein gewisses Volumen einnimmt, aus welchem

man dann die Menge des kohlensauren Kalkes ausrechnet. Diese Menge nimmt man dann zur Basis der Berechnung der zur Entkalkung gebrauchten Salzsäure, jedenfalls mit Rücksicht auf die zur Structur gehörigen 7 Percent kohlensauren Kalkes. Es muß also nach den früheren Auseinandersetzungen der Gehalt an kohlensaurem Kalk im frisch aus dem Filter ausgeführten Spodium immer kleiner gefunden werden, als er in Wirklichkeit ist, und hat man sich in der Praxis von der Wahrheit dieses Ausspruches völlig überzeugt.

Schwierig ist es, die Bildung des kohlensauren Kalkes erst während des Gährens des Spodiums sich vorzustellen (Jičinský). Buchner (»Ann. d. Ch. et Ph. 78, 207) führt an, daß Pflanzensäuren in Gegenwart von Eiweißstoffen durch den Einfluß der vegetabilischen Fermente in Essig und Kohlensäure umgewandelt werden, welche letztere dann mit dem Kalke sich verbindet. Diese Umwandlung geschieht am leichtesten bei der Weinsäure, Citronensäure, sowie bei den Fettsäuren, welche alle beim Gähren des Spodiums auftreten. Daraufhin läßt sich die Frage aufwerfen, inwiefern die Bildung des kohlensauren Kalkes in Gegenwart von Salzsäure möglich ist, wenn beim Schluß der Gährung wenigstens Spuren dieser Säure noch nachweisbar sind. Es ist hier eher die Bildung löslicher Kalksalze möglich.

Sowie man zum Behufe der Absüßung des Spodiums im Filter über dieses das Wasser laufen läßt, wird in erster Reihe immer der Farbstoff als mit den Augen wahrnehmbare Verunreinigung ausgelaugt; sind also die ersten Partien des Absüßwassers weit gefärbter als die zuletzt aus dem Filter ausgetretenen Saftpartien, woraus praktisch der Schluß gezogen werden kann, daß der Farbstoff hier als solcher an die Knochenkohle niedergeschlagen sein mußte. Das heute

überall sehr präcis betriebene Ausdämpfen des Spodiums vor dessen Berührung mit dem Safte, schließt ferner jede Anschauungsweise, als sollten es die verdichteten Gase sein, die im Spodium wirken, völlig aus, weil alle solchen eben durch die gespannten Dämpfe aus den Spodiumporen ausgetrieben werden, und ist es erfahrungsgemäß bewiesen worden, daß, je stärker, je energischer dieses Dämpfen ausgeführt wird, desto reinere, schönere Säfte resultiren.

Auch die Oxydations-Producte des Zuckers, die namentlich in den ersten Saftpartien nachweisbar sind und sich durch das Milchigwerden des Saftes kundgeben, können auf andere als die oben besprochene Art und Weise entstehen. Sind doch die ersten Saftheilchen, die mit dem Spodium in Berührung kommen, im Zustande der größten Vertheilung begriffen, wo dann die in dem Filter sich vorfindende Luft auch unter gewöhnlichem Drucke oxydirend einwirken kann, indem ihr auf diese Weise eine große Oxydationsfläche geboten wird. Doch kann man nicht behaupten, ob es gerade der Zucker ist, der dieser Umwandlung unterliegt (was immer Zuckerverluste zur Folge hätte), sondern es können dies auch andere im Safte sich vorfindende organische Substanzen sein, die in Berührung mit Spodium eher jene Oxydations-Producte liefern können.

Endlich kann auch das Ammoniak, welches durch ein zu unvollkommenes Ausdämpfen der Knochenkohle in ihr verblieb, oder der durch Filtration an Stickstoffsubstanzen reichen Säfte sich lebhaft entwickelt, die Ursache des Milchigwerdens der Säfte im Anfange der Filtration sein. Wie könnte man sich aber auf Grund der chemischen Wirkung jener verdichteten Gase die Absorption von organischen Stoffen erklären, welche in großen Mengen vom Spodium aufgenommen werden?

In neuerer Zeit erst fand man den Schlüssel zur Erklärung dieser bisher dunklen Erscheinung, und zwar liegt diese nicht blos in den chemischen, sondern mehr in den physikalischen Erscheinungen, die mit der Adhäsion beginnen, mit der Imbibition und Diffusion fortschreiten und der Diosmose enden; hier tritt die physikale Erscheinung der Capillarität auf; man kann zur Erklärung dieses Processes die Transpiration zu Hilfe nehmen, und ist es überhaupt sehr interessant, daß der Filtrations-Proceß, obwohl ähnlich, correspondirend mit der Saturation, weil beide die Reinigung der Säfte bezwecken, doch bei näherer Beleuchtung beider, den größten Widerspruch zeigen: wo bei der Saturation durch den chemischen Proceß der Verbindung des Kalkes mit der Kohlensäure als Folge die mechanische Reinigung durch den Niederschlag hervortritt, kann man bei der zuerst physikalisch auftretenden Erscheinung, die man einfach mit dem Worte Absorption bezeichnet, auch die durch diese Kraft angeregten chemischen Processe bemerken. Als Beispiel führen wir die Beobachtung Anthon's an, der bei der Absorption des schwefelsauren Kalkes immer eine, bis zu gewissen Grenzen fortschreitende Zersetzung jener Verbindung nachweisen konnte — der Kalk wird absorbirt, während die Schwefelsäure in Lösung übergeht, um sich hier mit neuen Partien Kalk — wenn welcher vorhanden ist — zu verbinden, und von neuem jenen Proceß durchzumachen; der schwefelsaure Kalk als solcher wird nur in sehr geringen Mengen absorbirt.

Ehe wir jedoch zu der modernen Erklärung der Erscheinung der Absorption schreiten, lassen wir zuerst eine kurze Beschreibung der näheren physikalischen Processe, die dabei besonders lebhaft auftreten, vorausgehen, in der Meinung, daß dies zum Verständniß des Ganzen nur beitragen kann.

Aehnliches hat auch seinerzeit Dr. J. Hanamann (»Oe. Z.« 1878) publicirt.

Die Moleküle eines jeden Körpers haben zu einander eine gewisse Anziehungskraft, welche man gewöhnlich die Festigkeit nennt; doch auch die Moleküle eines anderen ungleichartigen Körpers haben zu den Molekülen des ersteren eine Anziehungskraft, und diese läßt sich für uns am besten bei den flüssigen Körpern wahrnehmen. Wenn man zwei ungleichartige Flüssigkeiten verschiedener Dichte so übereinander schüttet, daß man streng die Grenzlinie zwischen beiden sehen kann (wenn z. B. die eine etwas gefärbter ist), und sind es solche Flüssigkeiten, deren Anziehungskraft eigener Moleküle kleiner ist, als jene der gegenseitigen — so sieht man nach einer Zeit, wie die gefärbte Flüssigkeit von der farblosen durchdrungen wird, und umgekehrt, bis endlich beide in eine gleichartige, überall gleichgefärbte Flüssigkeit zusammenfließen. Diese Erscheinung nennt man Diffusion.

Bringt man aber Oel und Wasser zusammen, so bleiben dieselben immer unvermischt; hier ist eben die Anziehungskraft zwischen den eigenen Molekülen des Oels und zwischen den eigenen Molekülen des Wassers größer, als zwischen den Molekülen des Oels einerseits und des Wassers andererseits. Trennt man zwei diffundirbare Flüssigkeiten mit einer porösen Zwischenwand, so treten allsogleich beiderseits dieselben in die Poren und ziehen sich gegenseitig an — dies nennt man die Imbibition. Endlich, wenn man zwei diffundirbare Flüssigkeiten durch eine poröse Zwischenwand theilt, so treten beide in diese ein und es beginnt eine Strömung, oder besser gesagt, eine Ausgleichung zwischen beiden, die so lange dauert, bis in beiden Abtheilungen völlig gleichartige Flüssigkeiten entstehen; dies nennt man die Diosmose. Einige Gesetze, welchen diese Erscheinungen

unterliegen, sind ebenfalls bei dem Filtrations-Processe von großer Bedeutung, so daß sie verdienen, hier angeführt zu werden:

1. Nicht alle Körper haben gleiche Fähigkeit zu diffundiren und zu osmosiren, manche diffundiren und osmosiren ungewöhnlich lebhaft, und sind es meist krystallinische Körper und jene mit kleinem molekularen und großem specifischen Gewichte (respective ihre Lösungen). Manche Körper sind wieder nicht fähig zu diffundiren und zu osmosiren.

2. Von derselben Bedeutung ist die Beschaffenheit der jene zwei Körper theilenden Membrane; je größer ihre Fähigkeit ist, zu imbibiren, desto lebhafter geht die Osmose vor sich. Ebenso entscheidet auch die Dicke der porösen Zwischenwand — je dünner sie ist, desto rapider kann jener Proceß stattfinden.

Die festen, im Wasser gelösten Körper werden in erster Reihe von der sie theilenden Membrane angezogen, so daß hier beiderseits die Lösungen concentrirter, ungleichartiger werden, als in der anderen Lösung, sie gleichen sich beiderseits durch die poröse Wandung aus und muß wieder die Diffusion den ganzen Inhalt einer jeden Abtheilung für sich ausgleichen, ehe die Diosmose wieder auftreten kann; es hängt also selbstverständlich von der Schnelligkeit dieser Diffusion ab, in welcher Zeit die Osmose wieder fortschreiten kann. Daß die Temperatur jene Erscheinungen bedeutend unterstützt, daß bei der Erhöhung der Temperatur auch diese Processe lebhafter auftreten, liegt schon in der Natur der Erscheinung »Wärme«, welche eigentlich »Bewegung« bedeutend — je rapider die einzelnen Moleküle vibriren, desto höher die Temperatur des Körpers, der aus jenen Molekülen zusammengesetzt ist, desto lebhafter aber müssen jene rein molekularen Erscheinungen auftreten.

Weiter ist zu verzeichnen, daß, wenn man zwei diffussionsfähige Flüssigkeiten verschiedener Dichten übereinander schüttet, ohne daß sie sich gleich vermischen, alsogleich die Diffusions-Erscheinung anfängt, welche jedoch durch Umrühren der Flüssigkeiten entweder gleich, oder wenigstens in unverhältnißmäßiger Zeit beendet wird; ursprünglich hatten die beiden übereinander gelagerten Flüssigkeiten blos eine Berührungsfläche, bei der dann durch das Rühren diese sehr vergrößert wurde, indem die Flüssigkeits-Partikelchen aus der einen in die andere Schichte übergingen, und umgekehrt, und so die Oberflächen dieser Partikelchen in Summa eine um Bedeutendes größere Berührungsfläche boten, daß die Diffusion lebhafter stattfinden konnte. Daraus folgt, daß die Schnelligkeit, mit welcher die Diffusion auftritt, abhängig ist von der Größe der Berührungsfläche, und analog dann bei der Osmose von der Größe der Fläche der Membrane.

Eine andere physikalische Erscheinung ist die Capillarität; bringen wir ein Haarröhrchen in eine Flüssigkeit, so steigt diese alsogleich in dieselbe und die Höhe dieser aufgesaugten Flüssigkeitssäule ist abhängig:

1. von der Stärke des Haarröhrchens;
2. von der Beschaffenheit der Flüssigkeit, in die jenes eingetaucht wurde.

Endlich die Transspiration, das ist die Schnelligkeit, mit welcher eine bestimmte Flüssigkeit durch ein Haarrohr bestimmter Länge und Oeffnungsweite bei einem bestimmten Temperaturgrade durchfließt. Die Transspiration ist abhängig:

1. Von der Länge des Haarrohres,
2. von der Oeffnungsweite des Haarrohres,
3. von der Concentration der transspirirenden Flüssigkeit,

4. von der Beschaffenheit der Lösung,

5. von der Temperatur, bei welcher die Transspiration geschieht.

Dr. Burkhardt (»Oe. Z.« 1874) unternahm einige Versuche in dieser Richtung mit Salzlösungen, welche gewöhnlich in der Zuckerfabrik vorkommen, und erkannte, daß bei Zugabe von Zucker zu diesen Lösungen immer die Transaspiration langsamer stattfand, als mit der bloßen Salzlösung. Er bereitete eine Zuckerlösung bestimmter Concentration, untersuchte die Transspiration und stellte diese als Einheit auf, mit welcher er die Transspirationsdauer anderer Lösungen verglich, und er fand: langsamer transspirirten: salpetersaures Natrium, Natriumchlorid, schwefelsaures, kohlensaures, essigsaures, buttersaures, milchsaures, äpfelsaures, asparaginsaures und citronensaures Natrium, dann schwefelsaures, kohlensaures, essigsaures, buttersaures, milchsaures, äpfelsaures, asparaginsaures, citronensaures Kalium; schneller transspirirten: salpetersaures Kalium und Kaliumchlorid, während das oxalsaure Kalium nur um Unbedeutendes langsamer transspirirte.

Die Natriumsalze im Ganzen transspirirten langsamer als die Kaliumsalze, während die Calciumsalze mit organischen Säuren, außer oxalsaurem Kalk die längste Transspirationsdauer aufweisen. — Invertzucker, Kalksaccharat, Asparagin, Albumin, Gummi transspirirten von allen am langsamsten. Bei Erhöhung der Temperatur fand die Transspiration lebhafter statt, so z. B. bei Gummilösung, bei Erhöhung der Temperatur nur um 1 Grad C. wurde die Transspiration schon um 62 Secunden beschleunigt.

Die Knochenkohle ist ein durch engere und breitere Kanälchen und Poren durchdrungener Körper, und sind es diese Kanälchen, welche die Capillarröhrchen vorstellen; sie

haben auch verschiedene Längen, welche sich nach der Größe des Spodiumkornes richten. Sie stellt hier auch die poröse Membrane vor; die Kanälchen stellen weite Haarröhrchen vor, durch welche der Saft als Lösung transspirirt. Darum kann man das Spodium als den Erreger aller oben besprochenen Erscheinungen betrachten; alle bei der Filtration vorkommenden Processe lassen sich auf jene zurückführen und eine Erklärung des Filtrations-, resp. Absorbtionsvorganges, welche auf jenen physikalischen Erscheinungen basirt, wird immer die größte Wahrscheinlichkeit aufweisen.

Der saturirte Rübensaft stellt eine wässerige Lösung der verschiedensten, sowie zahlreichen Stoffe vor, die alle verschiedene Molekulargewichte und Molekulargrößen haben; es ist sozusagen ein Conglomerat von kleinen, größeren bis größten Kügelchen (Molekülen), zwischen welchen das Wasser als Lösungsmittel sich befindet, und können jene Moleküle in verschiedener Entfernung von einander sich befinden, d. h. es können z. B. die Moleküle in solcher Menge angehäuft sein, daß sie einander beinahe berühren; man sagt dann, die Lösung sei concentrirt, während bei den verdünnten Lösungen die Zwischenräume zwischen den einzelnen Molekülen größer sind. Nach dieser Beschaffenheit einer Lösung richtet sich dann die molekulare Bewegung; während sie bei einer größeren Concentration der Lösung eine bedeutend verhinderte sein muß, werden sich immer bei einer verdünnten Lösung die einzelnen Moleküle lebhafter, d. h. freier bewegen, dadurch wird die Berührungsfläche in solcher Lösung sehr bedeutend vermehrt.

Bringen wir beispielsweise ein Spodiumkorn in den Rübensaft, so wirkt vorerst die bloße Flächen-Attraction, der Saft bewegt sich in der Richtung zum Spodium; alsogleich aber tritt die Erscheinung der Imbibition auf, der Saft wird

von allen Seiten von der Knochenkohle aufgesogen, er dringt in alle Poren und Kanälchen ein und nähern sich in der Mitte des Kornes die einzelnen Saftheile zu einander.

Die Wandungen der Spodiumkanälchen sind mit äußerst feinen Poren versehen; jedenfalls nur bei einer normalen Knochenkohle stellen diese also die poröse Zwischenwand vor. Zu dieser Membrane streben nun alle Moleküle des im Safte enthaltenen gelösten Körpers, wodurch die Lösung an diesen Stellen concentrirter wird, einzelne werden durch die Attractionskraft des porösen Körpers zurückgehalten, so daß in allen Theilen des Spodiumkornes, sowie in dem ganzen Safte relativ die Beschaffenheit der Lösung ungleichartig wird und müßten also alle jene molekularen Bewegungen erregt werden. Durch das Durchtreten der Moleküle durch die porösen Wandungen, durch das Zurückhalten einzelner Körpermoleküle wird die Diosmose immer von Neuem erregt und hört erst dann völlig auf, wenn in allen Theilen des Spodiumkorns die Poren der Zwischenwände vermöge der Attraction mit Körpermolekülen verstopft sind.

Die einzelnen im Wasser gelösten Stoffe (welche Lösung dann hier den Saft vorstellt) werden vom Spodium ungleich stark angezogen, welches Gesetz aus den Gesetzen der molekularen Erscheinungen hervorgeht, so z. B., daß die Adhäsion bei verschiedenen Körpern nicht gleich stark auftritt. Auch werden verschiedene Stoffe vom Spodium ungleich stark zurückgehalten, d. h. die Absorptionskraft für verschiedene Körper ist verschieden. Barbet bestimmte die Absorptionskraft der Knochenkohle für einzelne in der Zuckerfabrik am meisten vorkommende Salze und stellte sie in aufsteigende Verhältnisse: am schwächsten wird Kaliumchlorid absorbirt, besser Natriumchlorid, dann weiter salpetersaures Kalium

und Natrium, essigsaures Kalium, essigsaures Natrium, schwefelsaures Kalium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaure Magnesia, kohlensaures Kalium, kohlensaures Natrium, phosphorsaures Natrium.

Der Saft steigt in den Kanälchen nur bis zu einer gewissen Höhe auf, er dringt also in Folge der Capillarität der Haarröhrchen nicht bis in die Mitte des Spodiumkornes, sondern es wird das Innere immer weniger in Anspruch genommen als die äußeren Schichten. Hier finden wir die einfache Erklärung, warum die äußeren Schichten des Spodiumkornes, d. i. seine Oberfläche, am meisten wirkt und warum diese immer am stärksten ausgenützt wird Gundermann (»Oe. Z.« 1868, S. 10) wies schon au dieses Factum hin und bewies, daß nur die Oberfläche der Knochenkohle an der Absorption theilnimmt. Auch Schatten behauptet auf Grund seiner Untersuchungen, daß die äußeren Schichten des Spodiums immer dreimal so viel absorbirten Kalk enthielten als die inneren.

Es könnte hier vorgeworfen werden, daß die inneren Schichten der Knochenkohle darum weniger absorbirte Stoffe enthalten, weil sich die äußeren schon verstopfen, ehe die inneren gehörig ausgenützt werden konnten; doch wir wissen, daß gleich im Momente der Berührung des Spodiums mit dem Safte die Imbibition erregt wird, so daß sogleich der Saft in das Innere des Kornes eindringt, wo dann diese berührten Schichten ausgenützt werden und nur die in Folge der Capillarität außer Act gelassenen innersten Theile (also die obersten Theile der Capillarröhrchen) indifferent bleiben.

Endlich wirkt hier die Transspirations-Erscheinung, und zwar nicht als solche direct reinigend, sondern den Gang des Saftes durch die einzelnen Röhrchen, welche an beiden Enden geöffnet sind, richtend; die mit langsamer

transspirirenden Stoffen gesättigten Saftpartien bleiben hinter den schneller transspirirenden Lösungen zurück, wodurch jene reiner werden; es muß derartig austretender Saft einer anderen Zusammensetzung sein, als der eintretende. Und in der That verweist Barbet auf das Factum, daß sich während der Filtration die Zusammensetzung des Saftes vollständig ändert; er weist weiter auf die Bildung neuer chemischer Verbindungen hin, welche der Krystallisation des Zuckers günstiger sind, als in ihrer ursprünglichen Form. Die verschiedenen Stoffe sind in den Capillarröhren im Zustande der innigsten Berührung und befinden sich außerdem in Folge dieser Erscheinung unter Druck; auf diese Weise ist die Möglichkeit der Bildung neuer Verbindungen auf chemischem Wege vorhanden, und es ist in der That vielfach bewiesen worden, daß die molekularrein physikalischen Erscheinungen chemische Veränderungen hervorgerufen haben.

Die Salze schwererer Metalle werden als wässerige Lösungen vom Spodium aufgenommen und findet bei dieser Absorption, wie F. Avril neuester Zeit bewiesen hatte, eine chemische Zersetzung statt. Bei der Absorption der Baryum-, Strontium-, Eisenoxyd- und Eisenoxydul-, sowie der Kupfer-, Aluminium- und Chromsalze wurden diese in der Weise zerlegt, daß die Basen der hier angeführten Salze vom Spodium aufgenommen werden, während die zugehörigen frei gewordenen Säuren auf den kohlensauren Kalk der Knochenkohle einwirken und als lösliche Kalksalze in Lösung übergehen; bei regenerirter Kohle, wo also gewöhnlich mehr kohlensaurer Kalk als die Normalmenge vorhanden ist, geschieht diese Wechselzersetzung in äquivalenter Menge, doch bei neuer Knochenkohle geschieht dies nur theilweise, und findet man die frei gewordene Säure als solche in Lösung; diese wird ebenfalls, aber nur in sehr geringen Mengen vom

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Spodium aufgenommen. Beim schwefelsauren Eisenoxydul $FeSO_4$ wirkte die frei gewordene Schwefelsäure auf den phosphorsauren Kalk des Spodiums und es bildete sich lösliches Kupferphosphat, während das Eisenoxydul in kurzem zu Eisenoxyd oxydirt wurde.

Es ist möglich, daß diese Reactionen einige Chemiker auf den Gedanken brachten, die Knochenkohle wirke als eine schwache Base (Muspratt). Daß die Wirkung der Knochenkohle also blos auf jenen physikalischen Eigenschaften beruhe, ist somit klar und müssen wir uns nun die Frage vorlegen, ob auch andere poröse Körper mit ähnlichen Eigenschaften ausgestattet sind. Und in der That findet man diese Eigenschaft auch auf anderen Körpern, z. B. beim Bimsstein, Siliciumoxyd und Thonerdehydrat, ja sogar bei zerstoßenen Ziegelsteinen, beim Eisenoxydhydrat, Eisenoxyd, Schwefelblei, phosphorsauren Kalk ꝛc., so daß man im Allgemeinen sagen kann, daß alle Körper die Fähigkeit haben, andere anzuziehen und sie mit größerer und kleinerer Kraft festzuhalten; wir begegnen hier der physikalischen Eigenschaft aller Körper, der »Adhäsion«. Diese Eigenschaft ist bei verschiedenen Körpern auch verschieden und ist nicht nur abhängig von dem anziehenden Körper, sondern auch ebenso von dem angezogenen.

Die Absorptionskraft ist dann abhängig:

1. von der Porosität des absorbirenden Körpers;

2. von dem Zustande der Vertheilung, in welchem sich der zu absorbirende Körper befindet;

3. von anderen bei diesem Processe mitwirkenden Umständen.

Unter der Porosität eines Körpers verstehen wir nicht blos die Oeffnungen, mit welchen er versehen ist, sondern

wie viel und wie große Poren auf einer bestimmten Fläche sich befinden.

Eine mit mittelgroßen Poren versehene Knochenkohle weist bei 1 Kubikzoll eine Fläche von 100 Quadratfuß, wenn wir uns dieselbe in eine Fläche ausgebreitet vorstellen. Eine solche Kohle wirkt gut, eine Kohle mit einer größeren Fläche muß besser, eine mit kleinerer Fläche muß schlechter wirken. Wir kommen hier mit der Ansicht zusammen, daß es eine gewisse Porenweite giebt, bei welcher das Spodium am wirksamsten ist (Meyer). Dr. A. Heintz lenkte schon im Jahre 1872 bei der Versammlung der deutschen Chemiker in Thale die Aufmerksamkeit auf den sogenannten Porositäts-Quotient, den man ermittelt, wenn man das scheinbare specifische Gewicht des Spodiums durch das wirkliche specifische Gewicht desselben dividirt. Das scheinbare specifische Gewicht wird ausgerechnet, wenn man das absolute Gewicht einer gewissen Volumeneinheit (minus der hygroskopischen Feuchtigkeit) durch das Gewicht ebenso großen Wasservolums dividirt. Derselbe Autor führt einige Untersuchungen in dieser Richtung an. (»Z. f. R.« 1874, S. 431.)

Für eine gewöhnliche Manipulations-Knochenkohle, deren scheinbares specifisches Gewicht = 1·012—1·038 war, fand er den Porositäts-Quotient gleich 0·355, das bedeutet, daß in 100 Volumtheilen dieser Knochenkohle 35·5 Theile feste Masse, folglich 64·5 Theile mit Luft gefüllt sind.

In 1 Liter dieser Knochenkohle sind 645 Kubikcentimeter Poren. Ausgeklaubtes schlechtes Spodium hatte ein scheinbares specifisches Gewicht von 1·240, das wirkliche dann 3·02, folglich ist der Porositäts-Quotient gleich 0·411.

Fünf Sorten Handelsspodium hatten

das scheinbare specifische Gewicht:

0·934, 0·941, 0·958, 0·810, 0·747

und Poren im Liter: 675, 674, 651 708, 736.

Die erste Sorte war viel mit Glanzkohle gemischt. Diese Art der Porositätsbestimmung wurde zur Beurtheilung der Bodenbonität benützt, sie läßt sich jedoch auch hier mit Vortheil verwenden.

Auch Holzkohle als ein poröser Körper hat die Fähigkeit, absorbirend auf andere zugängliche Körper zu wirken, jedoch in einem kleineren Grade als die Knochenkohle. Sie absorbirt auch Kalk aus seiner Lösung, dann Eisenoxyd ꝛc.

Mit der Bestimmung des Porositäts-Quotienten bei der Knochenkohle gelangen wir auch zu dem Schlusse, daß die Canälchen im Spodium nicht alle gleich groß sind — namentlich die Verbindungscanälchen der zwei Hauptporen theilenden Zwischenwand, und ist es möglich, daß wir in diesem Factum die Erklärung einer besonderen Eigenschaft des Spodiums gefunden haben. Es ist nämlich festgestellt worden, daß das Spodium, wenn es mit einem Körper völlig gesättigt ist (so daß es sich gegen denselben indifferent verhält), noch einen anderen Körper aus seiner Lösung aufnehmen kann. Dies liegt in der ungleichen Größe der Verbindungscanälchen; die Moleküle verschiedener Körper sind verschieden groß; während sie bei den Krystalloiden klein sind, sind sie bei den Coloiden größer. Stößt nun eine kleine Moleküle an einen größeren Canal, so dringt sie in diesen und ist die Möglichkeit der Anhaftung vermöge der Attractionskraft vorhanden, für größere Moleküle als die Weite des Canälchens ist dieses selbst unzugänglich.

Nehmen wir an, wir hätten Lösungen von Kalkhydrat und Kaliumoxyd; die Moleküle des letzteren Körpers sind um bedeutendes kleiner als jene des ersteren; bringen wir nun die Kalkhydrat-Lösung mit Spodium zusammen, so wird jenes sehr energisch aufgenommen, und zwar so lange, bis alle Canälchen mit der der Größe der Kalkhydrat-Moleküle ent-

sprechenden Weite vollgefüllt sind; dann hört die Absorptionskraft für Kalkhydrat völlig auf. Tragen wir nun dasselbe mit Kalk gesättigte Spodium in die Kaliumoxyd-Lösung ein, so wird dasselbe auch aufgenommen — jene Canälchen, deren Weite den großen Kalk-Molekülen nicht gestattete, einzudringen, sind nun frei, den Kaliumoxyd-Molekülen zugänglich und kann dasselbe absorbirt werden. Die Menge der Canälchen mit einer der Größe der Kalium-Moleküle entsprechenden Weite muß aber gering sein, indem dieser Körper nur sehr mangelhaft aufgenommen wird.

Auch das Wasser hat seine Anziehungskraft; läßt man auf eine Lösung der Indigo-Schwefelsäure Spodium einwirken, so wird das Indigo absorbirt und die Schwefelsäure wird vom Wasser angezogen (Stohmann). Auch die Ackererde hat eine gewisse Absorptionskraft, denn aus den Arbeiten von Bromer, Hutable und Way geht hervor, daß die Ackererde die in der Jauche gelösten Stoffe zurückhält und eine klare Flüssigkeit ablaufen läßt; sie absorbirt also die Farbstoffe, Kalium- und Natriumsalze, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Phosphorsäure und alle möglichen organischen Stoffe und Säuren. Aehnliche Stoffe findet man auch in der Melasse, mit der Dr. O. Kohlrausch ähnliche Arbeiten unternahm. Es ist hier möglich, daß bei der Anhäufung der einzelnen Erdtheilchen, welche oft für sich porös sind (wie namentlich die verwesten organischen Stoffe) größere oder kleinere Zwischencanäle und Hohlräume entstehen, welche dann ähnliche Wirkungen, wie wir es beim Spodium beobachteten, hervorrufen, theils wirkt hier die rein mechanische Filtration, wobei die nicht gelösten, sondern nur mitgetragenen Stoffe zurückgehalten werden. Dieser Erscheinung wurde aber von Prof. Maerker eine chemische Wirkung beigelegt, daß nämlich die Absorption von Kalium-

oxyd nicht nur von der Gegenwart von Aluminiumoxyd abhängig ist, sondern hauptsächlich eine Folge der hier enthaltenen Thonerde-Kalksilicate ist.

Die möglich größte molekulare Vertheilung bemerken wir bei den gasförmigen Körpern, und werden diese von der Knochenkohle auch sehr energisch absorbirt; 1 Volumen Spodium ist im Stande, 50 Volumen eines Gases aufzunehmen.

Daraus folgt logisch, daß je verdünnter eine Lösung ist, desto energischer auf sie die Knochenkohle einwirken kann, indem hier dem Spodium weit mehr Berührungsflächen geboten werden und auch die Vibration der Moleküle freier, ungehinderter, also auch jene molekularen Erscheinungen ungehinderter stattfinden.

Auch bei den gasförmigen Körpern bemerkt man, daß sie von der Knochenkohle ungleich stark und in ungleichen Mengen aufgenommen werden. Führt man z. B. über die Knochenkohle eine mit übelriechenden Gasen geschwängerte Luft, so wird in erster Reihe wohl Alles absorbirt, bald jedoch kommt nur reine Luft heraus, während die anderen Gase noch fort mit ungeschwächter Kraft absorbirt werden. Der Coëfficient der Sättigung der Knochenkohle für die Luft ist also kleiner, als jener für die anderen Gase. Dasselbe sehen wir beim schmutzigen Wasser, das zu manchen Zwecken gereinigt werden muß, und endlich am besten beim Rübensafte, welcher eine Lösung von Zucker, Kalk, mineralischen und organischen Verbindungen vorstellt, wo die Absorption in ähnlichem Sinne wie oben vorgeht. Fortschreitend muß auch die Wärme den Absorptionsproceß unterstützen, indem durch die Erhöhung derselben die Moleküle in eine lebhaftere Schwingung gerathen, und werden auch die Zwischenräume zwischen einzelnen Molekülen größer,

resp. der Saft relativ verdünnter. Die physikalischen Erscheinungen müssen also hier lebhafter auftreten, der Absorptionsproceß muß in kürzerer Zeit vollführt werden.

Krauschitz empfiehlt, die Knochenkohle luftleer zu machen (ähnlich auch Stohmann), wodurch der Effect derselben bedeutend erhöht werden soll; jedenfalls dringt die Flüssigkeit in Folge der Luftleere bis in das Innerste des Spodiumkorns, die Capillarität wird auf diese Weise überwunden, doch bildet dann das Spodiumkorn einen massiven Körper, in welchem die molekularen Erscheinungen nur theilweise auftreten, und ist die freie Bewegung der einzelnen Moleküle hier zum Theile gestört. (»Z. f. R.« 1878, Febr.) Auch wurde hervorgehoben, daß sich beim Einlassen des Saftes in die Spodiumfilter sehr leicht Canäle bilden, wo der Saft mit dem Spodium gar nicht in Berührung kommt, so daß selbes nicht ausgenützt wird (Chr. Pöleke). Doch kann man sich schwer vorstellen, daß bei der bekannten großen Attractionskraft der Knochenkohle eine Flüssigkeit in unmittelbare Berührung mit dem Spodium von demselben nicht allsogleich eingesogen würde, wodurch selbstredend dann die Luft aus den Poren ausgetrieben wird. Daß auch andere Körper mit der Attractionskraft ausgestattet sind, davon zeugt deutlich das Auswaschen des schon mit fremden Stoffen gesättigten Spodiums mit Wasser. Der Attractions-Coëfficient bei der Knochenkohle ist beispielsweise gleich Null, während jener des reinen Wassers ungeschwächt aufrecht steht. Bringt man nun beide zusammen, so wird allsogleich die Attractionskraft des Wassers hervorgerufen — die Wassermoleküle ziehen die Moleküle der fremden im Spodium sich befindlichen Stoffe an, und zwar so lange, bis sich der Gehalt an fremden Stoffen beiderseits — im Spodium und im Wasser — ausgeglichen hat, wodurch jedenfalls die

Knochenkohle reiner, respective ärmer an fremden Beimengungen wird.

Das Knochenkohlenpulver wirkt viel energischer, als die gleiche Menge körniger Knochenkohle (5 Percent Pulver wirken ebenso wie 20 Percent körniger Kohle). Die Capillarröhrchen werden durch diese Vertheilung kürzer und kann hier die Flüssigkeit bis zu dem oberen Ende, also bis in das Innerste des Körnchens dringen, so daß die ganze Menge des Spodiums ausgenützt wird; weiter wird dadurch die poröse Zwischenwandung dünner — die Diosmose kann lebhafter stattfinden, und endlich wird dadurch die Fläche des Spodiums um Vieles vergrößert, wodurch die Wirkung desselben ebenfalls gesteigert wird.

Aus diesen hier angeführten Beispielen geht klar hervor, daß die besondere Wirkungsweise der Knochenkohle nicht die Folge der chemischen Zusammensetzung der in ihr sich befindlichen Bestandtheile ist, sondern daß sie durch die Art des physikalischen Zustandes derselben bedingt sei. Man muß also jene molekularen Erscheinungen als die Grundbasis der Wirkungsweise des Spodiums betrachten, deren Folge erst manche auch chemische Processe sind, welche möglicherweise zu der energischen Reinigung der Rübensäfte das ihrige beitragen; doch findet man die meisten absorbirten Stoffe in den Poren des Spodiums in ihrer ursprünglichen Form und können sie als solche auch meist durch Wasser oder ein anderes Lösungsmittel ausgewaschen werden. Manches fehlt jedoch noch zu der endgiltigen Lösung dieser Frage, und bleibt es der Gegenwart und Zukunft vorbehalten, immer neue Momente aufzufinden, an die man endlich fest und ohne Verzagen die richtige Erklärung dieser äußerst interessanten und wunderbaren Kraft aufbauen könnte.

IV.

Die Spodium-Surrogate.

Bei den ausgezeichneten Eigenschaften der Knochenkohle, aber bei der Kostspieligkeit derselben, kann es nicht wundernehmen, daß viele Versuche zu ihrer Ersetzung unternommen wurden und noch bis heutzutage unternommen werden, und zwar durch ein Material, welches, mit gleichen Eigenschaften ausgestattet, doch viel billiger sich stellen würde, als die Knochenkohle. Hauptsächlich wurde von allen Surrogat-Producenten auf die Entfärbungskraft ihrer Materialien das Hauptgewicht gelegt, und ist es schon Manchem gelungen, die erste Stufe in der Entfärbungskraft eines solchen Surrogats zu erreichen, doch fehlten demselben meist andere, nur dem Spodium zukommende edle Eigenschaften, z. B. die Reinigungskraft desselben für die Rübensäfte.

Und ebenso wie diese Versuche meist mißlangen, kamen auch die zeitweise aufgetauchten Methoden zur gänzlichen Umgehung des Spodiums in Vergessenheit, doch kann man nicht absprechen, daß wenigstens die theilweise Ersetzung, oder besser gesagt, die Reducirung dieses theueren Materials durch eine vorhergehende rationelle, jedenfalls aber billige Methode der Reinigung der Säfte gelingen würde, denn wir sehen es schon ausgeführt in den meisten französischen und belgischen Zuckerfabriken. Im Safte verbleibt nach der Saturation immer noch eine relativ bedeutende Menge freien Kalkes, welcher dann durch das Spodium entfernt werden muß — diesen Kalk jedoch kann man auf eine weit billigere Art als nur durch das Spodium entfernen, wie schon

Anthon darauf hingewiesen hat; er sagt, daß nicht die theuere Knochenkohle zur Entkalkung angewendet werden soll, sondern, daß hier die Kohlensäure dasselbe weit billiger und vollständiger erreichen kann. Aehnlich hatten auch Walkhoff, Dr. Scheibler u. A. ihre Meinungen kundgethan und wurde von diesen auch namentlich die Anwendung der Phosphorsäure zu diesem Zwecke anempfohlen.

Dem Spodium verblieben dann nur die Alkalisalze, respective als phosphorsaure Salze (welche besser aufgenommen werden als freie Alkalien) und die organischen Verbindungen zur Entfernung, deren bis 30 Percent (Proteïnsubstanzen) aufgenommen werden können.

Anthon bemerkte weiter, daß die Kieselsäure und das Thonerdehydrat zur Entfernung der Alkalien, mit denen sie Verbindungen eingehen, dienen; es bilden sich kieselsaure Alkalisalze und Aluminate.

In neuester Zeit wollte dasselbe zum Theile auch Zenišek erreichen durch die Empfehlung der sogenannten »Defecation«, wobei die Kieselfluorwasserstofffäure verwendet wurde, und endlich wollte Hofrath Löwig durch die Anwendung des Thonerdehydrats die beiden heute üblichen Reinigungsphasen: »die Saturation, sowie die Knochenkohle-Filtration,« völlig umgehen, doch muß zur größten Freude der Knochenkohle-Fabrikanten constatirt werden, daß dies absolut mißlungen ist. Michaëlis empfahl seinerzeit zur Aufbesserung der Säfte das Benützen des Calciumchlorids, wogegen L. C. Siemens Aluminiumchlorid zu demselben Zwecke verwendete. In der Zuckerfabrik Vodolka in Böhmen, wo Siemens seine Versuche unternahm, wurde der Verbrauch des Spodiums von 16 Percent auf 8 Percent (auf Rübe) reducirt, und doch mußte sich jenes Mittel nicht bewährt haben, wenigstens hört man heute nichts davon.

Kuhlmann giebt den Säften vor der Filtration phosphorsaures Ammonium zu, Pokorný (»Oe. Z.« 1878, Mai) benützt saures phosphorsaures Ammonium, und Lagrange beseitigt das hier sich bildende schwefelsaure Ammonium (in Gegenwart des schwefelsauren Kalkes) mit Hilfe von Baryt, indem das schwefelsaure Ammonium beim Verkochen der Säfte in saures schwefelsaures Ammonium übergeht und so auf die Säfte invertirend wirken würde. — Alle diese hier genannten Methoden fielen theilweise gänzlich in Vergessenheit, theilweise werden sie noch hier und da versuchsweise geprüft.

Beinahe alle Surrogat-Erzeuger haben hauptsächlich das Hauptgewicht darauf gelegt, daß alle in der Knochenkohle vorhandenen Bestandtheile auch hier vertreten werden, welche durch das innige Zusammenmengen und nachheriges Glühen eine Spodiummasse derselben Eigenschaften wie das Spodium selbst liefern sollten. Doch wenn auch eine gut wirkende Masse resultirte, fehlte ihr doch andererseits die Festigkeit und das specifische Gewicht des Spodiums und mußten also große Quanten dieses Körpers verwendet werden, um einen kleinen Gewichtstheil der wirklichen Knochenkohle wirksam vertreten zu können.

Th. Pilter in Paris und ähnlich Melseus (»D. Ind.-Z.« 1875, 21) basiren, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Wirksamkeit ihres Spodium-Surrogats auf die Gegenwart des phosphorsauren Kalkes, der phosphorsauren Magnesia und des Schwefelcalciums. Zu diesem Behufe nimmt man nach Melseus Holzstücke, Hobelspäne, Torf, Braunkohle, zur Hälfte verkohltes Holz, Kohle ꝛc. und tränkt sie mit einer starken Salzsäure-Lösung von phosphorsaurem Kalk, und zwar bei einem höheren Wärmegrade, worauf die so bereitete Masse stark geglüht und nachher mit Wasser

ausgewaschen wird. Es resultirt hier eine Kohle, welche in gleichen Gewichtsmengen, als die Knochenkohle angewendet, wie die beste Spodiumsorte, ja noch besser entfärbte. Hier können auch die sauren Wasser, die bei der Bereitung der Gelatine abfallen, ihre Anwendung finden. Die so behandelten Harze, Goudrons und Kohlen geben keine zufriedenstellenden Resultate.

Mit Thon vermischte in phosphorsaurer Kalklösung getränkte Hobelspäne, gaben nach dem Ausglühen ein Surrogat, welches sich in seiner Wirkung wenig oder gar nicht von dem ohne Thon zubereiteten unterschied. Mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia imprägnirtes und bei hoher Temperatur andauernd geglühtes weiches Holz gab eine Kohle, welche circa 50 Percent Magnesia-Verbindungen enthielt und besonders gut entfärbte. Die Wiederbelebung solcher Surrogate ist mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden, indem das Materiale äußerst spröde und zerbrechlich ist; am besten ist es, selbes mit neuer Lösung von phosphorsaurem Kalk zu behandeln und neuerdings stark zu glühen.

Andere Surrogate wurden bereitet von:

Stenhouse (»Ann. d. Ch. et Ph. 101, 243); dieser empfiehlt zur Bereitung einer gut entfärbenden Surrogatsorte die Imprägnation und das Glühen verschiedener vegetabilischen Stoffe mit Thonerde oder mit phosphorsaurem Kalk.

Auch bituminöser Schiefer, der verkohlt wurde, dann der sogenannte »Carbon«, was die Melassenkohle bedeutet, endlich Torfkohle u. a. m. wurden von vielen Seiten als ein gutes, die Knochenkohle ersetzendes Materiale anempfohlen.

Ziegler (»Z. f. R.« 1867, 345) empfiehlt, eine Mischung von Thon mit Theer, dem früher die flüchtigen Stoffe abdestillirt wurden, stark zu glühen, worauf eine

Masse erhalten wird, die weit besser entfärbt als Knochenkohle. Eine noch wirksamere Kohle wird erhalten, wenn man Theer mit 10 bis 20 Percent Natriumchlorid, kohlensaurem Kali und Natron und Aehnlichem anhaltend glüht und dann gründlich die resultirende Masse mit Wasser auswäscht.

Gawalowski (»Z. f. R.« 1875, 218) bereitet eine künstliche Knochenkohle, indem er Bimsstein mit fibrinfreiem Blute begießt, dann das Gefäß, worin diese Behandlung geschieht, luftleer macht und plötzlich wieder Luft zuläßt. Dadurch dringt das Blut in die vorher luftleer gemachten Kanälchen ein und wird auf diese Weise der Bimsstein völlig durchtränkt, worauf dieser stark geglüht und dann mit Wasser ausgewaschen wird.

Auch wird in Frankreich ein Geheimmittel verkauft, welches stark entfärbt und unter dem Namen »Hamelleskohle« in den Handel gelangt, dessen Wirkung sehr gelobt wird (Dr. Hammer, »Jahresber.« 1871, 369).

Mategczek, der bekannte ausgezeichnete Chemiker, untersuchte eine ihm zugesendete Spodium-Surrogatsorte und wollen wir das Resultat, der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen, hier anführen. Dieses Surrogat schien aus Coaks zu bestehen, der mit Leimwasser imprägnirt war; es hatte folgende Zusammensetzung:

	Percent	
Wasser	1·07	(resp. nach dem Glühen, wo noch manche Gase verflüchtigen.)
organische gasbildende Stoffe .	1·98	
coaksbildende Substanzen . .	60·77	96·95 Perc. Coaks als Rückstand nach der trockenen Destillation.
Asche	36·18	
	100·—	

Diese 36·18 Percent Asche bestanden aus:

	Percent
Kieselsäure, Sand, Thon und Aehnlichem	31·98
Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure und Aehnlichem	3·37
Kalkoxyd	0·22
Verschiedenes	0·61
	36·18

Zur praktischen Effectvergleichung verwendete Mategczek eine neue Spodiumsorte, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	Percent	
Kohlenstoff { Stickstoff und Wasserstoff enthaltend }	8·74	{ worin sich 1·415 N befand
kohlensaurer Kalk	7·554	
Schwefel (als Schwefelsilber bestimmt)	0·033	
in Salzsäure war unlöslich	1·695	
in der Wasserlösung war ein Rückstand	0·5456	{ 0·0672 org Subst. 0·4784 anorg. Stoffe.

In diesen 0·4784 anorganischen Stoffen waren enthalten:

Chlor	0·1347
Schwefelsäure	0·0833
kein Kalk,	

woraus, nebenbei bemerkt, hervorgeht, daß in neuem Spodium nicht alle Schwefelsäure an Kalk gebunden ist.

Diese Knochenkohle absorbirte bei gewöhnlichen Umständen dreimal, im feinsten 9·42mal so viel Feuchte als das Surrogat. Der Kalk wurde vom Spodium siebenmal stärker aufgenommen als vom Surrogat, und während das erstere 76·5 Percent des ursprünglichen Farbstoffes absorbirte, entfärbte das letztere gar nicht.

Aus allen diesen Ausführungen sieht man deutlich, daß die Bestrebungen so Vieler eigentlich nutzlos waren und man kann sich also nicht wundern, wenn man in neuester Zeit sehr wenig von ähnlichen Anstrengungen reden hört. Doch müssen wir hier noch über eine von Gust. Fr. Meyer (Scheibler's »N. Z.«, III. Bd., Nr. 2. Deutsches Reichspatent 5633 vom 13. Januar 1878) anempfohlene eigenthümliche Filtrations-Methode der Säfte über Kiesel referiren und thun es an dieser Stelle deswegen, weil eigentlich der Kiesel gänzlich die Knochenkohle ersetzen sollte, dieses Materiale, an dessen Studium jahrelang gearbeitet wurde und dessen eigenthümliche, besondere Eigenschaften, die sich durch kein Spodium-Surrogat ersetzen ließen, plötzlich durch bloße Scherben, Sand ꝛc. aus der Zuckerfabrik verdrängt werden sollte. Jedenfalls würde dies den größten Fortschritt in der Zucker-Fabrikation in diesem Jahrhundert bedeuten und würden ihn alle Zuckerfabriksbesitzer mit der größten Freude entgegenjubeln, doch leider erwies sich auch diese Sache als das Resultat überhitzter Phantasie und verschwand aus dem Horizonte ebenso, wie es gekommen ist. Uns bleibt wenig zu erwähnen, das Meiste wurde in Fachzeitschriften gehörig beurtheilt und zeigten sich die angepriesenen Resultate als überspannt oder wenigstens als mit der Wahrheit nicht übereinstimmend.

Meyer basirte seine Behauptungen, daß die Filtration der Säfte über Spodium eigentlich eine bloße mechanische Filtration sei, auf dem wohl wahren Factum, daß man anders wo nur über 3 Percent Spodium mit ebensolchen Resultaten filtrirt, wie bei uns, mit 16 bis 20 Percent; doch muß man sich in Erinnerung bringen, daß eigentlich die erste Reinigungs-Operation, die Saturation, bei jenen gänzlich anders ausgeführt wird, als es bei uns noch meist

üblich ist — ich erinnere nur an die großen Quantitäten des verwendeten Kalkes, auf die mehrmalig mit einem und demselben Safte wiederholte Saturation, wo also durch dieses der Saft schon gehörig gereinigt wird, und doch muß noch Spodium, wohl aber in kleinen Mengen, zu der Beichließung der Reinigungs-Operation angewendet werden. Dieses Spodium spielt aber dabei keine so untergeordnete Rolle, wie es auf den ersten Blick scheint — es wird dadurch die Anordnung der Nichtzuckerbestandtheile geregelt, wie Barbet selbst zuläßt, und wird dadurch der Zucker in die vortheilhafteste Krystallisationsphase gebracht. Der zur Filtration über Kies gebrachte Saft mußte also einen besonderen Reinigungs-Proceß durchmachen; so wurde er mit schwefliger Säure saturirt, um die letzten Spuren von Kalk zu entfernen, wobei zugleich der Farbstoff vernichtet wurde, weil der Kiesel dem Safte Kalk und Farbstoffe nicht entzieht. Im Ganzen, wie aus den publicirten Versuchen, welche von unparteiischer Seite ausgeführt wurden, erhellt, resultirte aus so behandelten Säften eine farbige, schmierige Füllmasse.

Das Absüßen des Kiesels geschieht mit sehr wenig Wasser — die Wiederbelebung durch Waschen mit angesäuertem Wasser. Bei der Absüßung muß jedenfalls alles Lösliche, was vom Kiesel zurückgehalten worden ist, in Lösung gehen. Jedenfalls wurde allseitig anerkannt, daß sich der Kiesel sehr gut als eine zur factischen Filtration vorbereitende Manipulation, nämlich zur mechanischen Reinigung der Säfte, eigne.

Man sieht aus den hier angegebenen Punkten, daß die Ersetzung der Knochenkohle durch ein anderes Material, dessen Anwendung sich billiger stellen würde, mit beinahe unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist, indem die Herstellung und Wiederbelebung solcher Kohle sammt der

massenhaften Anwendung, um eine kleine Menge wirklicher Knochenkohle zu ersetzen, im Kostenpunkte beinahe sich berühren, und dürfte nur ein solches Surrogat prosperiren, dessen Gewinnung und Erhaltung weit weniger Aufwand erheischte als jene der Knochenkohle.

Wir haben früher über eine von Mategczek ausgeführte Untersuchung einer künstlichen Kohle gesprochen, die jedenfalls ein sehr trauriges Resultat gab, doch können wir nicht umhin, über ein ähnliches, aber vielfach besser wirkendes Material zu berichten, das in der Zuckerfabrik selbst massenhaft vorkommt und manchmal wegen der Abschaffung die größten Verlegenheiten verursacht; wir meinen hier die Kohlenasche.

Bei dem heutigen Stande der Zucker-Fabrikation, namentlich der österreichischen, wo hauptsächlich auf die massenhafte Verarbeitung der Rübe hingezielt wird, findet man meistens, daß das Verhältniß zwischen der producirten und der in Wirklichkeit nöthigen Dampfmenge ein überaus ungünstiges ist, woraus dann folgert, daß die forcirte Dampferzeugung bei der meist anzutreffenden rührenden Unwissenheit der Heizer einen großen Verbrauch an Kohle, die nicht gehörig ausgenützt wird, bedingt, und müssen dieser Art bedeutende Mengen zur Hälfte gebrannter Kohle als Asche resultiren. Die meistens gebrauchte Kohle hat eine Zusammensetzung (Wagner's »techn. chem. Handbuch«) von

	Percent
Kohlenstoff	69—78
Wasserstoff	3— 4
chemisch gebundenem und hygroskopischem Wasser	13—23
Asche	5.

Die Asche besteht aus Thonerde-Silicat oder schwefelsaurem Kalk und Schwefeleisen, dann Calcium und Magnesium-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

oxyd, gebunden an Kohlensäure, Eisenoxyd, Manganoxyd, etwas Chlor und Spuren von Jod.

100 Theile Steinkohle der

Zusammensetzung:	Percent	geben:	Percent
C	78	Coaks	70—75
H	4		
N	1·5		
S	0·8	Leuchtgas	30—25
chemisch gebundenes Wasser	5·7	Theer	
hygroskopisches Wasser	5	Ammoniakwasser	
Asche	5		
	100.		

Im Laboratorium resultirt bei der Verbrennung verschiedener Sorten Kohle 0·5, 20—30 Percent Asche. Bei der Kesselfeuerung muß jedenfalls um bedeutendes mehr Asche resultiren, indem hier der Proceß der Verbrennung unvollkommener ist, er nähert sich hier mehr der Gaserzeugung, namentlich dann, wenn zu starke Kohlenschichten auf die Roste aufgelagert werden, so daß die Luft nicht vollkommen durchdringen kann. Es muß also ein großer Rückstand resultiren, welchen man auf 40 bis 50 Percent der verbrauchten Kohle schätzen kann, und bei einem mittleren Kohlenverbrauche von 30 Percent auf Rübe berechnet, macht jene Menge also 15 Percent (auf das Gewicht der Rübe). Diese Asche gehörig mit Wasser, auch mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, giebt eine Kohle, die täuschend ähnlich dem wirklichen Spodium ist. — Man sieht eine überaus poröse, sammtschwarze Masse, die getrocknet, Feuchtigkeit energisch anzieht und auf die Säfte entkalkend wirkt. — Man darf sich hier nicht irren mit Coaks, denn jenes Materiale, das wir Mineral-Spodium nennen wollen,

entstand unter ganz anderen Bedingungen und Verhältnissen. Die Kohle, zu der ein beschränkter Luftzutritt war, oxydirte sich nur theilweise, und zwar nur jene Adern in der Kohle, welche leichter der Verbrennung unterliegen; dadurch entstanden jene freien Kanälchen, welche man beim Coaks vermißt. Weiter kam eine solche Kohle nicht in die gehörige Hitze, so daß man an ihr nicht jene glasige schlackenartige Beschaffenheit bemerkt, wie an dem Coaks, sondern eine milde, weich anzufühlende Oberfläche, welche ebenso wie bei der Knochenkohle eine gute Wirkung bedingt.

Dieses Materiale wirkte entkalkend, jedoch nicht entfärbend. Aus vielen Versuchen mit saturirtem Rübensaft hebe ich hervor, daß bei mittlerer Alkalinität des Saftes von 0·05 nach der Behandlung mit Mineral-Spodium derselbe Saft untersucht blos 0·02 oder 0·03 Percent Alkalinität aufwies.

Aehnliche Versuche wurden mit Syrup ausgeführt, der folgende Zusammensetzung hatte:

Sacch. . . .	82·7 Grad	verdünnt auf	Sacch. 13·7 Grad,
Pol.	51·7 »		Pol. . 8·45 »
Dff.	31 Grad		Dff. . 5·25 Grad.
Quot. . . .	62·5		

Auf 100 Zucker 59·9 Nichtzucker.

Auf 150 Kubikcentimeter dieser Lösung wurde 20 Gramm Mineral-Spodium durch 14 Stunden einwirken gelassen und wurde eine Aufbesserung im Quotienten um 5·4 bemerkt, während die Alkalinität um 0·0224 Percent herabgedrückt wurde. Bei der Anwendung von feinpulverisirtem Mineral-Spodium ging die Alkalinität um 0·0336 herunter.

Bei dem specifisch leichteren Mineral-Spodium als das Wasser, war der Effect bei körniger Kohle ein analoger wie bei dem Kohlenpulver des specifisch schwereren Mineral-Spodiums.

Die Gegenwart von Schwefeleisen in dem Mineral-Spodium gab sich durch eine starke Färbung kund, so daß die Lösung manchmal nach der Behandlung färbiger wurde, als sie ursprünglich war.

Es wurden dann Proben mit Melasse, mit Blut, mit Potasche ꝛc. in einem eigens dazu construirten Apparate andauernd geglüht und die so vorbereiteten Surrogate auf jene Lösung einwirken gelassen. Hier zeigte sich die Entfärbung namentlich bei dem mit Potasche geglühten und ausgewaschenen Materiale sehr bedeutend, und hatte jenes Glühen auch zur Folge, daß das Schwefeleisen entfernt wurde — man bemerkte nämlich eine Oxydation, die Verbrennung des Schwefels. Auch die Aufbesserungen im Quotienten waren bedeutend. Wenigstens dürfte sich dieses Materiale zur Nachfiltration oder Vorfiltration eignen, indem hier bei dem massenhaften Auftreten der Asche die Regenerirung gänzlich wegfallen würde, wovon seinerzeit noch berichtet werden wird.

V.

Die Zusammensetzung der unfiltrirten Dünnsäfte (saturirter Saft), der filtrirten Dünnsäfte, der unfiltrirten Dicksäfte (die verkochten Dünnsäfte), der filtrirten Dicksäfte bis zur Krystallisation (Füllmasse) und ihr Verhalten gegen die Knochenkohle.

Der saturirte Dünnsaft, der also einen Reinigungs-Proceß, nämlich die Saturation, schon durchgemacht hat, wird zur Schlußreinigung — zur Filtration gebracht.

Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die Anwendung der zweifachen Filtration noch die besten Resultate liefert, und darum wird der Saft zuerst als Dünnsaft filtrirt, und zwar meistens noch sehr oberflächlich filtrirt, worauf er zum Verkochen in die Robert'schen Verdampfapparate gebracht wird, wo man ihn bis zu einem gewissen, von Umständen abhängigen Concentrationsgrad eindickt, und dieser so erhaltene Dicksaft wird als solcher wieder filtrirt. Das Product dieser zweiten Filtration wird gleich zur Krystallisation geführt, was in sogenannten Vacuum-Apparaten geschieht, wodurch eine besondere Manipulation, bei der die Luftleere und die Temperatur die Hauptrollen spielen, der Zucker in Form von Krystallen aus dem Safte ausgeschieden wird, und zwar in solcher Menge, daß die ganze Masse dickflüssig wird und nur die Zwischenräume zwischen den einzelnen Krystallen mit Syrup ausgefüllt sind. Dieser Syrup wird von den jetzt gebräuchlichen Centrifugen vom Zuckerkorn abgeschieden; in der Centrifugen-Trommel bleibt die sogenannte Rendementwaare zurück, oder je nachdem Dampf zum Ausdecken angewendet wird, auch weiße oder Piléwaare resultirt, und zwar in der Menge von 60 bis 70 Percent nach der Qualität der angewendeten Füllmasse.

In neuester Zeit wurden verschiedene Filtrations-Methoden anempfohlen; so filtrirte man nur den Dünnsaft und der Dicksaft wurde nach einer nur mechanischen Filtration direct zur Krystallisation gebracht.

Auch nur den Dicksaft zu filtriren, wurde anempfohlen, doch können wir aus in Auschitz stattgehabten Versuchen nur so viel berichten, daß die Qualität der hier resultirenden Säfte, trotz der ausgezeichnet rationellen Vorreinigung, eine sehr schlechte in Hinsicht der Entfärbung, sowie der Reinigung sich zeigte, obwohl die ganze Menge Spodium wie

früher für beide Saftarten hier nur zur Dicksaft-Filtration verwendet wurde.

Krauschitz wollte in neuester Zeit die Säfte dreimal filtriren, und zwar einmal als den sogenannten Mittelsaft im luftleeren Filter. Der saturirte Saft ist zum großen Theile von den Nichtzucker-Bestandtheilen des Rübensaftes befreit, die Farbe desselben ist, bei Verarbeitung gesunder Rüben, sehr lichtgelb, weingelb, manchmal aber auch dunkelgelb bis in's Braune gefärbt, wenn man ungesunde Rüben verarbeitet, wenn ungenügend saturirt wurde, oder endlich, wenn zur Saturation ein nicht genügend gereinigtes Saturationsgas verwendet wurde; nach diesen Umständen muß dann jedenfalls auch die Zusammensetzung des saturirten Dünnsaftes variiren, manche fremde Stoffe findet man überwiegend vertreten, obwohl im Ganzen hier beinahe alle jene Stoffe vorgefunden werden wie im ursprünglichen Safte, nur ihre Zusammensetzung ist eine andere, weil ihre Menge herabgemindert wurde. Die Zusammensetzung dieses Saftes, wenn sie auch möglichst vortheilhaft ist, erlaubt beim Verkochen dem Zucker nicht auszukryställisiren oder wenigstens nicht in der verlangten Menge und Qualität; erst die Filtration über Knochenkohle bringt den Zucker und Nichtzucker in jenes Verhältniß, das die größtmögliche Menge Zucker auszukryställisiren im Stande ist, woraus möglicherweise Barbet seine bereits citirte Behauptung ableitete, daß das Spodium alle im Safte vorkommenden Stoffe in ein richtiges Verhältniß bringe, wobei die Möglichkeit der Bildung eines neuen, durch bekannte chemische Mittel nicht nachweisbaren Stoffes vorhanden ist, der die Kryställisation des Zuckers unterstützt.

Die Concentration dieses Dünnsaftes ist abhängig von den bei der Diffusion obwaltenden Gesetzen und man kann

sagen, daß von Jahr zu Jahr die Zuckerfabriken, in Folge der Steuerverhältnisse (in Oesterreich), statt mit Saft immer mehr mit Wasser überschwemmt werden, und es ist nichts Besonderes, nach der Saturation einen Saft zu erhalten, der 6 Grad am Saccharometer zeigt, entgegen den früher gewöhnlichen 10 bis 12 Grad. Natürlich richtet sich auch danach die Polarisation, welche auch nach der Qualität der Rübe variirt, und können in einem Safte von 6 Grad Sacch. 5 bis 5·3 Percent Zucker enthalten sein.

Die Hauptrolle spielt hier jedoch die Alkalinität, d. i. die Summe des in ihm enthaltenen Kalkes und der Alkalien, von deren Menge die nachfolgende Reinigung durch Spodium abhängig ist, denn ist der Saft mit Kalk übersättigt, so wirkt die Knochenkohle in erster Reihe als Entkalkungsmittel auf diesen, und es kann doch vorkommen, daß sich die ganze Oberfläche mit Kalk überzieht und so das Eindringen anderer Stoffe behindert, obwohl nicht in dem Maße, wie man sich es leicht vorstellen könnte, indem wir uns das Grundgesetz in Erinnerung bringen müssen, daß das Spodium mit einem Stoffe gesättigt, doch nicht die Absorptionskraft für einen anderen fremdartigen völlig verliert.

Die einfachste Definition des Saftes ist: der Saft ist eine wässerige Lösung von Zucker, neben welchem sich manche anorganische, sowie organische Stoffe in kleinerem Maße gelöst vorfinden.

Die anorganischen, hier vorzufindenden Stoffe sind dann:

1. Kalk, und zwar:

a) als freier Kalk (Aetzkalk); b) als kohlensaurer Kalk; c) als doppeltkohlensaurer Kalk; d) als schwefelsaurer Kalk, nebstdem auch etwas schwefligsaurer Kalk; e) Kalk, gebunden an organische Substanzen und Säuren; f) als Kalksaccharat.

2. Die fixen Alkalien, Kali und Natron, entweder in freien Alkalien oder gebunden, etwa ähnlich wie der Kalk.

3. Magnesia-Verbindungen.

4. Andere Stoffe, die in geringeren Mengen vertreten sind: Ammoniak, die Kieselsäure, Eisen in Form von löslichen Verbindungen, Schwefelwasserstoff u. a., dann Salpetersäure, Salzsäure ꝛc.

Die organischen Stoffe findet man hier in kleinerer Menge als in dem ursprünglichen Diffusionssaft vor, und kann man es darum behaupten, weil sie auch in dem letzten Nebenproducte der Zucker-Fabrikation, in der Melasse, anzutreffen sind — man findet sie hier theils in ursprünglicher Form, theils wurden sie durch die Kalkscheidung und Saturation, dann durch das lange Verkochen ꝛc. in andere einfachere Stoffe überführt. Manche bilden sich jedoch erst während der Fabrikation des Zuckers. Es sind dies:

Die Oxalsäure, welche theilweise als oxalsaurer Kalk schon bei der Saturation ausgeschieden wird, doch theilweise noch zurückbleibt oder von neuem gebildet wird, wie dies die Inkrustation der Robert'schen Körper beweist, welche Kruste meist aus oxalsaurem Kalk besteht. Die Citronen-, Wein-, Aepfelsäure verhalten sich ähnlich wie die Oxalsäure. Weiter kann man vorfinden: die Pectin-, Parapectin-, Metapectinsäure, Jantar-, Ameisen-, Essig-, Butter-, Asparagin-, Glucin-, Apoglucin-, Melassen- und Ulminsäure, welche theils gebunden, theils frei den Zucker im Safte begleiten und sich in der Melasse ansammeln, was auch von anderen organischen Substanzen gilt; es sind dies die stickstoffhaltigen Substanzen: Eiweißstoffe, Albumin, Legumin, Tyrosin, Leucin ꝛc., dann Fermente, Extractivstoffe, Asparagin, Betaïn, Trimethylamin.

Die stickstofffreien Substanzen:

Cellulose, Pectose, Pectin, Parapectin, gummiartige Stoffe, schleimartige Stoffe, Farbstoff, Fette, ätherische Oele u. s. w. (Dr. Bittmann).

Das Wasser dient allen diesen hier genannten Stoffen als Lösungsmittel, welches alle diese Bestandtheile des Rübensaftes in einen solchen molekularen Zustand der Vertheilung, d. i. in Lösung bringt, so daß sie vom Spodium absorbirt werden können. Doch manchmal ist das Wasser selbst Träger verschiedener in ihm gelösten Stoffe, so daß diese dann die Menge der Salze im Safte noch vermehren und manche in dieser Form bis zur Filtration gebracht werden. So ist z. B. der Gyps in manchen Fabrikswässern in großen Mengen vorhanden und wird derselbe durch die Saturation nicht nur nicht entfernt, sondern unter manchen Umständen seine Menge noch vermehrt. Darum eignet sich zu dem Zwecke der Saftproduction am besten weiches Flußwasser; namentlich aber dann zu den verschiedenen bei der Filtration vorkommenden Processen, bei welchen Wasser in großen Quantitäten verbraucht wird, sollte es als Regel gelten, womöglich nur weiches Wasser anzuwenden. Solche Fabriken, welche Quellenwasser (Teichwasser) oder zum Theile dieses gebrauchen müssen, vermehren dadurch die Menge der in der Zuckerfabrik mit dem Safte circulirenden Salze, und zwar solcher Salze, die meist schwer oder aber gar nicht durch Saturation und Filtration entfernbar sind. Aehnliche und oft anzutreffende Verunreinigungen des Quellenwassers sind die Salze der Salpetersäure, welche durch das Wasser aus der Erde ausgelaugt werden, wodurch die aus der Rübe kommenden salpetersauren Salze vermehrt werden und dieser Art zur Bildung der Melasse, in der sie sich zu Ende addiren, das ihrige beitragen.

Auch trifft man in manchem Wasser ein gewisses alkalisches Silicat an; verwendet man ein solches Wasser zum Absüßen des Spodiums, so ist dieses dann eine Verunreinigung, indem dieses Silicat absorbirt wird und bei dem nächsten Glühen zur Bildung der sogenannten Glanzkohle beiträgt, wodurch dann das Spodium theilweise unwirksam gemacht wird. Diese kieselsaure Verbindung kann in solchen Fabriken bei den Kesselsteinen beobachtet werden; obwohl in rationell betriebenen Fabriken nur kleine Mengen kalten Wassers neben dem heißen Retourwasser zur Kesselspeisung angewendet wird, und obwohl manchesmal das kalte Wasser blos zur Herabminderung der übergroßen Temperatur des Retourwassers benützt wird, findet man in den Innenwandungen der Bouilloirs, eine krystallinische Kruste graugelber Färbung mit einer auch beim krystallisirten Salmiak auftretenden Structur. Diese Kruste zeichnet sich durch besondere Härte aus und besteht größtentheils aus kieselsaurem und schwefelsaurem Kalk ꝛc.

Unrationell ist die Anwendung des Diffusions-Ablaufwassers zur nochmaligen Saftgewinnung, wie es in solchen Fabriken gebräuchlich ist, wo Wassermangel herrscht und wo durch das moderne, durch die unseligen Steuerverhältnisse bedungene immerwährende Verkleinern des Diffusions-Rauminhaltes der Bedarf an Wasser solcherart gesteigert wurde, daß das vorhandene lange nicht zur Verarbeitung der nöthigen Rübenmenge ausreicht.

Hier resultiren dann sehr verunreinigte Säfte, weil das Diffusions-Ablaufwasser gewöhnlich zwei- bis dreimal so viel Nichtzuckerstoffe enthält als Zucker (neben 0·01 bis 0·05 Percent Zucker — 0·15 bis 0·20 Percent Nichtzucker) und muß also solcher Saft einen besonders kräftigen und ausgezeichneten Saturations-Proceß durchmachen, damit bei

gleicher angewendeten Spodiummenge lichte und gute Füllmassen resultiren.

Von der Benützung eines solchen Wassers zur Auslaugung der Filter oder zum Waschen des Spodiums bei der Wiederbelebung darf schon gar nicht die Rede sein, denn eine Anwendung solchen Wassers hat zur Folge:

a) eine längere Gährungsdauer für jenes plus organischer Stoffe (wenn es zum Waschen vor der Gährung angewendet wurde);
b) man muß länger und energischer auskochen;
c) auch das Glühen muß stärker betrieben werden.

Es ist aus dem hier Angeführten zu ersehen, mit welchen Schwierigkeiten ein Zuckerfabrikant zu kämpfen hat, dessen Fabrik an einen immerwährenden Mangel an Wasser leidet, und welche Opfer er bringen muß, um mit Jenem, der Wasserüberschuß hat, concurriren zu können.

Der Hauptbestandtheil eines normalen Saftes ist:

Der Zucker; dieser Stoff befindet sich in dem Safte neben den gelösten Nichtzucker-Bestandtheilen in größerer Menge, auf dessen Gewinnung die Aufmerksamkeit aller Zuckerindustriellen gerichtet sein soll, und trachtet man, alle den Zucker begleitende Stoffe aus der Lösung zu entfernen, um diesen in möglichst großer Menge zu gewinnen, denn das Ideal der Zuckerproduction ist, einen Saft zu erzielen, der blos eine reine Zuckerlösung wäre.

Liebig bestimmte im Jahre 1834 seine Formel: $C_{12} H_{22} O_{11}$, er krystallisirt monoklinisch, sein specifisches Gewicht ist nach Kopp 1·580. Der Zucker ist im Wasser sehr leicht löslich, und je wärmer das Wasser ist, desto mehr Zucker kann es lösen und bildet derselbe sehr gerne übersättigte Lösungen.

In einer Zuckerlösung werden verschiedene Salze leichter und in größerer Menge gelöst, als im bloßen Wasser; so z. B. löst sich der Gyps 2·5mal besser in concentrirter Zuckerlösung als im Wasser (Soſtmann, »Z. f. R.« 16, 517); der kohlensaure Kalk (Barresvil, »J. pr. Ch.« 53, 62), oxalsaurer Kalk (Scheibler, »Z. f. R.« 16, 222), phosphorsaurer Kalk (Bobierre, »J. pr. Ch.« 53, 508, Jacobsthal, »Z. f. R.« 18, 649) und citronensaurer Kalk lösen sich in verdünnter Zuckerlösung besser als im Wasser, doch je concentrirter die Zuckerlösung wird, desto kleiner ist der Löslichkeitscoëfficient derselben für jene Stoffe; aber immer bleibt er größer als jener des bloßen Wassers (»Der Zucker« von Edm. O. v. Lippmann).

Der Zucker bildet mit Basen Saccharate, welche Eigenschaft zu den bekannten Methoden, aus der Melasse Zucker zu gewinnen (Elution), Veranlassung gab. Man kennt: Kali- und Natronsaccharat (Peligot »Ann. Ch. Ph. 67, 113; Soubeirau, »J. d. Ph.«, III., 1, 649). Auch kennt man Verbindungen des Zuckers mit den Haloidsalzen (Gill, »Chem. News« 23, 300). Zu den bekanntesten Saccharaten zählt man jedoch das Baryumsaccharat, Strontiumsaccharat und Kalksaccharate, deren eine ganze Reihe existirt.

Weiter ist Magnesiumsaccharat, Bleisaccharat (Boivin & Loiseau »Ct. rds.« 1865, Nr. 60, Peligot, »Ann. Ch. Ph. 74, 103), Eisen- und Kupfersaccharat. Auch existirt eine Verbindung von Zucker mit Borax.

Der Zucker krystallisirt in erster Reihe aus dem sogenannten Dicksafte bei einem gewissen Concentrationsgrade und einigen Gesetzen, nach welchen man sich richten muß, beim Kochen in Vacuum, aber nicht vollständig, sondern nur zum großen Theile; es erübrigt dann noch der Syrup,

welcher sehr viel Zucker enthält und der in Folge der hier sich befindlichen fremden Stoffe nicht auskrystallisiren kann, sondern erst nach der Theilung des Syrups von den Zuckerkrystallen, den man schlechtweg Zuckerkorn nennt, und der das erste Product vorstellt, da nach dem nachherigen Einkochen des Syrups (wobei eine größere Concentration erzielt wird) und durch längeres Stehen an warmen Orten aus diesem noch Zucker als das zweite Product sich ausscheidet.

Es versteht sich, daß nach Wiederholung dieses Processes der die Zuckerkrystalle umhüllende Syrup immer mehr und mehr Salze enthält als der ursprüngliche, indem sich dieselben in ihm summiren. Endlich erhält man fortschreitend eine Lösung von Salzen, welche einen Theil Zucker zurückhalten, so daß derselbe nicht auskrystallisiren kann. Die Beweglichkeit der Moleküle in einer solchen Flüssigkeit mit einer der Krystallisation günstigsten Concentration, ist sehr beschränkt, als daß etwas sich ausscheiden könnte. Diese Definition der Melasse würde zugleich aussprechen, daß alle den Zucker begleitenden fremden Stoffe melassenbildend wirken können, obwohl in neuester Zeit auf die organisch-sauren Kalk- und Alkalisalze, als die wahren und alleinigen Melassenbilder, hingewiesen wurde.

Diese Verbindungen sind größtentheils coloïdal und bleiben beim Osmosiren in der Melasse zurück, während in das Osmosewasser in erster Reihe nur Krystalloide übergehen; es kann dann vorkommen, daß eine osmosirte Melasse einen Reinheits-Quotienten von bis 68 aufweist, ohne daß selbst nach längerem Stehen etwas auskrystallisiren würde (Suchomel). Dies kann aber nur bei solchen Melassen geschehen, die den Osmose-Proceß schon mehrmals durchgemacht haben und welche also die Summe jener coloïdalen Verbindungen enthält — durch die Osmose entfernte Kry-

stalloide — hauptsächlich aber Kali, gebunden an Säuren, welche krystallinische Salze liefern — haben immer durch ihre Entfernung eine correspondirende Zuckermenge befreit, so daß diese auskrystallisiren konnte — muß also diesen auch eine melassenbildende Wirkung zugeschrieben werden.

Die Salze halten also eine verhältnißmäßige Menge Zucker in Lösung, und zwar nehmen die französischen Chemiker nur die mineralischen Stoffe als Grundbasis und sagen dann: 1 Theil mineralischer Nichtzucker macht 5 Theile Zucker nicht krystallisirbar, auf welchem Satze die bekannte, bisher noch gebräuchliche Rendementbestimmung basirt. Dr. Scheibler hat jedoch eine andere Methode gefunden, zur Bestimmung des Raffinationswerthes, die praktisch auf Staatskosten in der Charlottenburger Raffinerie geprüft und mit dem ersten Preise ausgezeichnet wurde.

C. G. Schulz und Dr. Jünemann (»Oe. Z.« 1872) nehmen zur Grundbestimmung des Rendements alle Salze und sagen, daß 1 Theil Nichtzucker 2 Theile Zucker an der Krystallisation behindert. Der Zucker wird auch vom Spodium aufgenommen, und zwar sehr energisch. Walkhoff (S. 502) und J. Casamajore (»Oe. Z.« 1872) bezweifeln jedoch diese Eigenschaft des Spodiums, und der Letztere führt zur Begründung seiner Behauptung eine charakteristische Bemerkung an, daß bei der Filtration einer Zuckerlösung über ein gänzlich trockenes Spodium höchstens eine Differenz von 0·5 Percent bemerkbar wurde.

Im Laufe der Fabrikation erleidet der Zucker auch manche Veränderungen, welche theils durch zu hohe Temperatur, theils durch die Gegenwart von auf ihn einwirkenden Substanzen bedingt sind.

Bei einer Temperatur, welche aber sehr hoch ist (Peligot giebt an 210 Grad C. »Ann. Ch. Ph.« 77,

154) bildet sich eine braune bis schwarze Substanz, die unter dem Namen »Caramel« bekannt ist, und welche nach Gélis aus drei Körpern besteht: Caramelan, Caramelen und Caramelin.

Jene hohe Temperatur wird aber in der Zuckerfabrik nirgends angewendet, höchstens bei Kalklöschung entweder direct mit Saft oder bei der empfohlenen Benützung der Absüßwasser von der Knochenkohle und den Filterpressen. Bei der Anwendung des Trockenkalkes, welcher direct im Safte gelöscht wird (zum Zwecke der Brennmaterialien-Ersparung), wurde die Frage aufgeworfen, ob hier die Möglichkeit der Bildung des Caramels existirt, doch befindet sich diese Frage noch immerwährend in der Schwebe. Möglich ist es, daß die Gegenwart verschiedener Stoffe, welche die Polarisation vermindern, die Veranlassung zu der Vermuthung gab, als ob Caramel dabei gebildet würde; die erdigen Alkalien nach Bodenbender (»Z. f. R.« 1865, 167), die fixen Alkalien und ihre kohlensauren Salze nach Soſtmann (»Z. f. R.« 16, 272), Dubrunfaut, Stammer, Jodin und Pellet (»Bull. soc. Chim. 28, 250) machen die Möglichkeit einer präcisen Polarisations-Bestimmung einer Zuckerlösung, wenn sie gegenwärtig sind, illusorisch. Dr. Kohlrausch (»Oe. Z.« 1872, 310) fand, daß die Gegenwart von schwefelsaurem Blei in einer Zuckerlösung einen Polarisationsfehler bis zu + 0·1 zur Folge hat.

Andere Veränderungen erleidet der Zucker bei Gegenwart freier Säuren, obwohl Margueritte bewies, daß manche, auch sehr starke Säuren in der Luftleere bei einem gewissen Wärmegrade und bei Gegenwart von organisch-sauren Kalk-Verbindungen auf den Zucker nicht schädlich einwirken, sondern eher jene Verbindungen zersetzen.

Die Möglichkeit der Bildung von Invertzucker ist jedoch immer vorhanden, denn es sind zahlreiche Säuren oder ihre Verbindungen, welche invertirend einwirken, im Safte enthalten, so nach Behr (»R. f. R.« 24, 778) schon bei 15 Grad C. folgende Säuren, von der am schwächsten einwirkenden angefangen, invertiren den Zucker:

Essigsäure, Butter-, Isobutter-, Janter-, Aepfel-, Ameisen-, Milch-, Citronen-, Phosphor-, Wein-, Oxal-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- und Chromsäure.

Bei höherer Temperatur ist diese Einwirkung jedenfalls energischer.

Doch auch manche andere chemischen Verbindungen wirken auf den Zucker zersetzend — es ist z. B. Chlorcalcium — manche wirken blos auf reinen Zucker, manche wieder bei Gegenwart fremder Stoffe. In der Melasse läßt sich immer Invertzucker nachweisen, welcher während der Fabrikation sich gebildet haben mußte; doch manchmal kann man Zucker schon in manchen, jedenfalls abnormalen Rüben nachweisen. So führt Divis (»Z. f. R. in Böhmen« 1874, III.) an, daß namentlich eine gefrorene und wieder aufgethaute Rübe viel Invertzucker enthält, neben dem sich auch organische Substanzen, wie Pectin-, Parapectin-, Metapectinsäure, dann Para- und Metapectin ꝛc., befinden. Diese alle übergehen bei der Diffusion in den Saft, indem die einzelnen Rübenzellen durch den Frost gesprengt wurden und jene Stoffe eigentlich vom Wasser ausmacerirt werden. So ein Saft ist dann selbstredend sehr reich an Nichtzucker, welcher hier in doppelter Richtung wächst: 1. durch die löslichen Salze, 2. durch die Veränderung des Rohrzuckers in Invertzucker, welcher dann noch durch den Einfluß des Kalkes und der freien Alkalien weitere Zersetzungs-Producte liefert und dem Zuckerfabrikanten manche Verlegenheit bereitet.

Der Zucker kann auch unter Umständen eine noch weitere Zersetzung eingehen; z. B. läßt man über Spodium eine Zuckerlösung mit allzu großer Concentration sehr langsam gehen, so resultirt eine milchige, erblindete Lösung, in welcher sich Producte der Oxydation des Zuckers befinden: die Milch-, Ameisensäure ꝛc. Auch kann eine Art von Gährung des Zuckers vorkommen, von dem schon Pasteur berichtet — es kommt bei Verarbeitung gefrorener Rüben, wenn nicht genug vorsichtig operirt wird, auch Mannitgährung vor, wobei sich manchmal auch etwas Gummi bildet, der dieselbe Zusammensetzung aufweist wie Dextrin, und zwar wird nach Wurtz im Verhältnisse 45·5 bis 51 Theile Mannit gebildet.

Ein weiterer Bestandtheil des unfiltrirten Dünnsaftes ist:

Der Kalk entweder in freiem oder gebundenem Zustande, obwohl nach den neueren Anschauungen, welche auf gesunden, durch tiefe Studien erhaltenen Grundlagen gebaut wurden, die Menge des im Dünnsafte vorhandenen freien Kalkes auf das Minimum reducirt werden soll, um die Spodium-Filtration zu schonen, welche nicht als Entkalkungsstation betrachtet werden darf, sondern zur Entfernung anderer Stoffe dienen soll.

Die Menge des im saturirten Dünnsafte vorhandenen freien Kalkes ist abhängig von der vorangehenden Saturation, wie nämlich diese betrieben wird; nach einer energischen, radicalen Saturation findet man nur ganz unbedeutende Mengen Kalk, während es in manchen Fabriken oft geschieht, daß noch nach zweifacher Filtration freier Kalk im Safte vorhanden ist, was jedenfalls auch auf das Verkochen des Saftes, sowie die Krystallisation des Zuckers keinen kleinen Einfluß ausübt.

Die Form, in welcher sich der Kalk im Safte vorfindet, ist: der freie oder Aetzkalk — das ist der Ueberrest des zum Behufe der Scheidung zum Safte zugegebenen Kalkes, der durch die Saturation nicht mehr entfernt wurde; doch kommt es auch bei unvollkommener Einrichtung der Saturateure vor, daß, während eine Partie Saft schon übersaturirt wurde, eine andere kaum mit der Kohlensäuree des Saturationsgases zusammenkam; es bildet sich dann doppeltkohlensaurer Kalk, der jedoch bei Gegenwart von freiem Kalk nicht bestehen kann, da allsogleich eine Wechselwirkung im Sinne:

$$Ca\,O + (C\,O_3)_2\,Ca\,H_2 = 2\,C\,O_3\,Ca + O\,H_2$$

erregt werden muß. Und doch kann man sich beim Prüfen der Saturationssäfte im Laboratorium überzeugen, daß in Wirklichkeit oft doppeltkohlensaurer Kalk gegenwärtig ist, und dies am meisten in den sogenannten übersaturirten Säften, welche durch eine energische, allzulang betriebene Saturation eine schwarzbraune Färbung annehmen und sich trüben, was davon abgeleitet werden kann, daß aller Kalk schon an Kohlensäure gebunden war, wobei an den gebildeten kohlensauren Kalk die organischen Stoffe niedergeschlagen wurden und wo durch die längere Einwirkung der Kohlensäure derselbe in den löslichen doppeltkohlensauren Kalk überführt wurde, wobei die organischen, einmal schon niedergeschlagenen Stoffe als solche im Safte schwimmen und denselben färben. Wenn wir eine Partie solchen Saftes in einer Eprouvette bis zum Kochen bringen, wird jene Verbindung zerlegt und die Kohlensäure entweicht, indem die Flüssigkeit plötzlich aufbraust.

Wenn freie Alkalien hier enthalten sind, werden sie dabei an Kohlensäure gebunden und befinden sich im Safte als kohlensaure Alkalien.

Dasselbe kann man auch im Großen beobachten, und zwar in den Saft-Reservoirs für den Dünnsaft oberhalb der Filter, wenn übersaturirt wurde, scheidet sich hier beim Kochen einfach kohlensaurer Kalk aus, der den Saft mechanisch verunreinigt. Man läßt ihn länger stehen, dadurch setzt sich dieser Schlamm am Boden des Reservoirs ab und wird von Zeit zu Zeit entfernt. Manchmal geschieht es aber, daß nach einem selbst längeren Ruhigstehen des Saftes derselbe nicht klar sein will, einzelne Kalktheilchen schweben in der Flüssigkeit und setzen sich nicht ab, wenn man auch mehrmals den Saft einkocht. Der Grund dieser Erscheinung kann in der Gegenwart eines gummiartigen Stoffes liegen (das von Dr. Scheibler, »Z. f. R. in Böhmen« 1873, namentlich gründlich studirt war), welcher jene Theilchen umhüllt und sie specifisch leichter macht, als der Saft ist; wir können uns durch einen Versuch im Laboratorium von der Wahrscheinlichkeit jener Behauptung überzeugen, indem wir etwas Gummi zum Safte zuthun, der danach selbst nicht mehr durch Bleiessig geklärt werden kann. Jene Erscheinung kann man namentlich bei Verarbeitung verdorbener Rüben beobachten.

Außer diesem, durch den chemischen Proceß gebildeten, mechanisch verunreinigenden kohlensauren Kalk findet man im Safte auch Schlammtheilchen, welche durch die Filterpressen-Einlagen durchgedrungen sind, wie es bei der heute üblichen schnellen Arbeit nicht anders thunlich ist.

Der schwefelsaure Kalk (Gyps) ist immer im Safte enthalten und kommt mit den zu der Fabrikation gebrauchten Mitteln hinein. So enthält das Fabrikswasser den Gyps an manchen Orten in großer Menge, zu diesem reiht sich jener aus dem Kalke und den bei der Saturation sich bildenden, und zwar durch etwa folgenden Proceß: Ob bei dem

Jelinek'schen oder dem Steinmann'schen Kalkofen, muß man Brennmaterialien anwenden, welche Schwefel in großer Menge enthalten — es ist der Coaks, die Steinkohle und die Braunkohle.

Die Steinkohle enthält namentlich große Mengen Schwefel und wird diese Kohle meist zur Generators-Feuerung angewendet (bei dem Steinmann'schen Ofen), wo bei unvollständiger Oxydation in den Generatoren und dem Ofen schweflige Säure gebildet und mit Hilfe der Saturationspumpe durch den Laveur gemeinschaftlich mit der Kohlensäure und der Luft in den Saft getrieben wird. Wenn das Waschen des Saturationsgases im Laveur nicht äußerst vollkommen betrieben wird, gelangt immer ein Theil jener Verbindung in den Saft, wo sie sich mit Kalk zu schwefligsaurem Kalk verbindet, der theilweise löslich ist und im Laufe der Fabrikation genugsam Gelegenheit findet, sich zu schwefelsaurem Kalk zu oxydiren.

Manchmal jedoch ist es das Spodium, wenn es längere Zeit vom Gyps nicht befreit wurde, und wenn das Glühen nicht energisch ausgeführt wird (jedenfalls hier zum Vortheil der Knochenkohle), wenn also die Wiederbelebungs-Arbeit vernachlässigt wurde, ist dann die Knochenkohle ein ergiebiger Träger des Gypses und dieser wird dann vom Safte aufgenommen; ist jedoch im Safte auch genug Gyps vorhanden, so entsteht eine Wechselzersetzung (Anthon, »D. J.« 213, 159). Der Kalk wird absorbirt, die Schwefelsäure jedoch weniger und bildet diese dann neue Partien Gyps. Auf den schwefelsauren Kalk muß bei der Regeneration besonders Rücksicht genommen werden, indem dieser beim Glühen und in Gegenwart von Kohlenstoff aus dem Spodium in Schwefelcalcium überführt wird. Der schwefelsaure Kalk ist also in dreifacher Richtung schädlich:

1. Als Bestandtheil des Saftes, wo er dem Zucker einen bitteren Beigeschmack ertheilt (Stohmann).

2. Als Schwefelcalcium, welches im Safte löslich ist und also von demselben aus dem Spodium ausgelaugt wird; er ertheilt den Säften eine grüne bis schwarze Färbung, weil dieses Schwefelcalcium auf das Kupfer der Rohre ꝛc. einwirkt, durch welche der Saft geführt wurde, und das gebildete Schwefelkupfer in überaus fein vertheilten, nicht filtrirbaren Theilchen färbt den Saft in früher bezeichneten Nuancen, welche Färbung bis in die Füllmassen, ja selbst den Zucker überführt wird (C. Fahlberg, »Oe. Z.« 1872).

3. Der Gyps vernichtet die Structur des Spodiums und schwächt seine Wirkungsweise. Der schwefelsaure Kalk wird durch Kochen des Spodiums in einer Sodalösung aus demselben entfernt.

Der Kalk findet sich im Safte auch an organischen Säuren, oder an Körpern, welche mit der Säure ähnliche Eigenschaften haben, gebunden, welche Verbindungen gewöhnlich sehr leicht löslich sind und durch das Saturationsgas bei der Saturation nicht zerlegbar sind.

Die Bildung dieser Substanzen geschah bei der Scheidung des Diffusionssaftes mit Kalk bei einem gewissen Temperatursgrade, und entstehen dieselben auf verschiedene Arten: entweder daß schon im ursprünglichen Safte an verschiedene Stoffe gebundene organische Säuren hier mit Kalk sich verbanden, wobei die schwächere Basis als solche ausgeschieden wird, und bilden sich dann lösliche oder unlösliche Kalk-Verbindungen, von welchen die letzteren sich im Saturationsschlamm befinden.

Außerdem wirkt der Kalk auf zersetzungsfähige Substanzen, welche vordem indifferent waren, zersetzt sie und verbindet sich mit einem oder dem anderen Zersetzungs-

Producte, während die anderen niedergeschlagen werden. Der Kalk ist hier dann thätig als Dissociationsmittel. Wenn Invertzucker im Safte enthalten ist, so wirkt der Kalk und die Alkalien auf diesen zersetzend ein; es bildet sich Glucinsäure, deren weiteres Zersetzungs-Product die Apoglucinsäure ist, welche mit jenen Basen lösliche Salze giebt.

Die Rübenfasern, welche namentlich in dem, nach dem Preßverfahren erzeugten Safte oft anzutreffen waren, werden durch Kalk und Alkalien zerlegt, es bildet sich Asparaginsäure, deren Verbindung mit Kalk im Safte leicht löslich ist. Etwas Aehnliches können wir auch bei der Diffusion antreffen, wenn die Rübenschnitte zu fein und die Sieböffnungen zu weit durch die Siebe gedrückt werden und den Saft bis in die Saturateure begleiten; namentlich aber geschieht dies bei Verarbeitung gefrorener Rübe. Diese Verbindungen werden vom Spodium entweder gar nicht oder nur in sehr mäßigem Grade absorbirt, und sind es jene Substanzen, die nach den neueren Anschauungen am stärksten melassebildend wirken.

Durch die Osmose, ja sogar, wie behauptet wird, auch mittelst der Elution werden diese Stoffe nicht entfernt, so daß mit dem zum Saturationssafte zugegebenen elutirten Saccharate diese ebenfalls wieder in Umlauf gebracht wurden.

Es ist eigenthümlich, daß diese Salze doch zur Absorption gebracht werden können, und zwar, wie bei dem apoglucinsauren Kalk bewiesen wurde, wenn neben dieser Substanz ein Ueberschuß an freiem Kalk im Safte befindlich ist. Doch eine größere Kalkmenge im Safte macht das Verkochen desselben in den Verdampf-Apparaten sehr schwierig und auch das Auskrystallisiren des Zuckers im Vacuum wird dadurch nicht wenig beeinflußt, indem schon die Gegenwart von 0·15 Theilen Kalk im Safte das Auskrystallisiren

des Zuckers im Vacuum außerordentlich behindert (»De. Z.« 1875).

Die früher genannten Verbindungen machen die Füllmasse außerdem auch noch färbig und schmierig, woraus folgt, daß eine große Menge Syrup resultirt und die Ausbeute an erstem Product auf den ersten Wurf sehr minimal sich herausstellt.

Auch das sogenannte »Ziehen« des Syrups in Formen, so wie das Centrifugiren solcher Füllmassen geht nur langsam und immer unvollständig vor sich. Aehnlich verhält sich auch der Saft bei Gegenwart von Saccharaten — es ist eine analoge Verbindung mit den früher genannten, denn der Zucker stellt hier die organische Säure vor. Hauptsächlich muß man berücksichtigen, wo die Möglichkeit der Bildung dieser Substanz vorhanden ist, und müssen wir uns, entgegen den Ausführungen Jelinek's, insoweit aussprechen, daß bei der heute üblichen Saturation die Bildung dieser Substanz schon von Hause aus hier nicht möglich ist. Wir können nur auf verschiedenartigste Recepte zur Bildung der Kalksaccharate verweisen, um die Schwierigkeit der Herstellung eines solchen klarzustellen. Šebor, Scheibler-Seyferth, Manoury, Weinrich, dann Steffens-Drucker (Substitution) empfehlen einen anderen Proceß zur Bildung jener Verbindung.

Doch wenn auch Saccharat gebildet wurde und wenn es durch die eingeleitete Kohlensäure nicht zerlegt werden könnte, entsteht dann die Frage, wie sich das Spodium gegen diese Substanz verhält, und erhält diese Frage einige Bedeutung in solchen Fabriken, wo das schon fertige Saccharat zur Saturation zugegeben wird, indem man hier immer voraussetzen kann, daß ein Theil — selbst ein kleiner — doch unzerlegt den Saft begleitet. Zum Troste für

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

solche Fabriken sei bemerkt, daß das Kalksaccharat vom Spodium energisch zerlegt wird, indem es den Kalk aufnimmt, wogegen der Zucker frei wird (Divis), etwa analog mit dem Processe, den man bei der Absorption des schwefelsauren Kalkes und der Salze der schweren Metalle bemerkt.

Eine interessante Frage ist auch: wie sich der absorbirte Zucker neben dem absorbirten Kalke im Spodium zu einander verhalten, wo sie doch in einer molekularen Berührung sich befinden? Hier ist wohl die Möglichkeit der Bildung jener Substanz nicht ausgeschlossen und wurde seinerzeit empfohlen, in die schon gebrauchte Knochenkohle Kohlensäure zu leiten, um das gebildete Saccharat zu zerlegen — es bildete sich kohlensaurer Kalk und der Zucker ward frei, den man dann aussüßen konnte.

Der mechanisch mit dem Safte getragene Kalk setzt sich meistens in den Saft-Reservoiren oberhalb der Filtration ab, doch kann es auch öfters vorkommen, daß bei einer unvollkommenen Einrichtung zu diesem Absetzen nicht genug Zeit erübrigt — namentlich aber dort, wo diese Reservoire auch zugleich die zweite Saturation vorstellen — und muß also folglich ein noch verunreinigter Saft auf das Spodium gelassen werden, wo die mechanisch mitgebrachten Theilchen sich dann an der oberen Knochenkohlenschichte ablagern, so daß die Knochenkohle hier in erster Reihe als eine mechanische Filtrirvorrichtung wirkt.

Dadurch aber leidet nicht nur das Spodium, sondern auch die Säfte, indem jene Schichten als Reinigungsmittel für die nachfolgenden Saftpartien völlig verloren gehen.

Der hier entstandene Schaden ist dann zweifach:

1. Der Saft kommt mit der für ihn berechneten Menge Spodium nicht zusammen, sondern mit einer kleineren,

wodurch der Reinigungseffect kleiner wird, dessen Folge wieder eine kleinere Zuckerausbeute ist.

2. Der Saftgang wird durch die oben abgelagerte Schichte sehr verzögert, so daß unter Umständen auch eine kleinere Rübenverarbeitung folgen kann, oder muß man dieses Spodium durch ein anderes, reines ersetzen, was einen größeren Spodiumverbrauch bedeutet. Man kann solche Filter auch aufbessern, man öffnet den Filter und entfernt nur die obere Schichte des Spodiums und ersetzt diese mit reinem, worauf das Filter wieder geschlossen und der Saft darüber gelassen wird. (Das macht man, wenn alle Dünnsaftfilter ähnlich vertragen sind.) Dabei ist aber die Möglichkeit einer Oxydation des Saftes vorhanden und darf man dieses Mittel nur in äußersten Fällen anwenden.

Darum ist es immer empfehlenswerth, die sogenannten mechanischen Vorfilter anzuwenden und als Filtermateriale könnte man dann Kiesel ꝛc. gebrauchen.

Der Aetzkalk ist im Saturationssafte immer enthalten. Die Grenzen zwischen dem aussaturirten, unaussaturirten und übersaturirten Safte lassen sich sehr schwer ziehen, denn nimmt man eine Probe Saturationssaft in den Probirlöffel, so sieht man, wie sich der gebildete kohlensaure Kalk plus der fremden Stoffe zu Boden setzen, und doch ist noch nicht der Saft aussaturirt — oder er kann schon übersaturirt sein. Darum kann man sagen, daß nach einer einfachen, selbst sehr gut ausgeführten Saturation immer noch Aetzkalk in beträchtlicher Menge im Safte enthalten ist. Diesen Aetzkalk muß man nun mittelst Spodium entfernen und kann es auch vorkommen, daß noch nach vollführter Filtration freier Kalk im Safte anzutreffen ist, den man hier nur als einen überflüssigen Ballast betrachten muß, der als zu dem im ursprünglichen Safte enthaltenen Nichtzucker-

stoffe addirt werden muß und der jedenfalls schon durch seine Gegenwart melassebildend wirkt. Die Alkalinität des Saftes braucht also nicht durch Kalk hervorgerufen zu werden, sondern sollen es nur die Aetzalkalien sein, die die Alkalinität anzeigen. (H. Pellet und G. Le Docte, »J. d. f. d. s.« 20, Nr. 4 und 5.)

Vor noch nicht gar langer Zeit wurde die Saturation nicht als bloßes Entkalkungsmittel angewendet, sondern überließ man diese Aufgabe dem Spodium, was jedenfalls sehr theuer zu stehen kam, wenn man bedenkt, daß jene dasselbe sehr billig leistet (Anthon, Walkhoff ꝛc.).

Es ist wohl wahr, daß nur die Entkalkungseigenschaft des Spodiums dieses zu jenem werthvollen Materiale machte, als welches es noch heute betrachtet wird — wenn wir von der Entfärbungskraft absehen — und daß die große Verbreitung dieses Mittels in der Zuckerindustrie nur dieser Eigenschaft zuzuzählen sei.

Der erste, der die Wirkung des Spodiums gegen Kalk studirte, war Schatten; er bewies, daß die äußeren Schichten desselben dreimal so viel Kalk aufnehmen, als die inneren. Anthon (»D. J.« 160) behauptete, daß vom Spodium 14·8 bis 21·7 Percent Kalk und im günstigsten Falle 4·4 Percent des eigenen Gewichtes aufgenommen werden.

Dr. Stammer bewies auf Grund seiner ausgezeichneten Arbeiten, daß eine gute Knochenkohle neben 96·4 Percent des vorhandenen Farbstoffes noch 91 Percent Kalk aus dem Safte absorbiren kann, ohne früher das Spodium mit Kohlensäure gesättigt zu haben. Je höher die Temperatur ist, bei welcher die Kalk-Absorption geschieht, desto energischer geht diese vor sich, was übrigens die Basis nicht nur für die Absorption von Kalk, sondern auch

für jene anderer Stoffe ist. Jedenfalls aber ist diese Absorptionskraft abhängig von der Menge des im Safte enthaltenen Kalkes, und wenn Dr. Stammer sagt, daß 91 Percent Kalk absorbirt wurden, meint er damit den, in einem normalen Safte enthaltenen Kalk, welcher, um ein Zahlenbeispiel anzuführen, neben den fixen Alkalien nur 0·02 bis 0·03 Percent Kalk enthält.

Ist auch in dem ursprünglichen Safte zweifach kohlensaurer Kalk enthalten, so kommt dieser mit dem Spodium gar nicht zusammen, weil er durch das vorhergehende Aufkochen des Saftes völlig zerlegt wird. Sollte jedoch zufällig diese Verbindung mit der Knochenkohle in Berührung kommen, muß sie sofort zerlegt werden, wenn man den großen Absorptions-Coëfficient des Spodiums gegen Kalk erwägt.

Der kohlensaure Kalk, der nach Jacobsthal (»Z. f. R.« 1868, 649) sehr leicht und in verhältnißmäßig großer Menge im Spodium löslich ist, wird nach Dr. Scheibler als solcher vom Spodium sehr energisch aufgenommen.

Ueber die Frage, in welcher Form der Kalk im Spodium enthalten sei, wurde eine lebhafte Debatte geführt, an der sich Dr. Scheibler, Dr. Stammer, Divis, Werneking, Jičinský u. A. betheiligten.

Dr. Scheibler behauptete, der Kalk befinde sich in der Knochenkohle in Form von kohlensaurem Kalk im Spodium, und zwar wird er als solcher schon aus dem Safte absorbirt, wo er sich gelöst vorfindet.

Dr. Stammer (»Lehrb. d. Z.« 1874, 502) führt wieder an, daß der Kalk als Kalkoxyd absorbirt wird und erst an der Luft im Spodiumhause Kohlensäure anzieht und in kohlensauren Kalk übergeht; der Kalk im Spodium befindet sich im Zustande außerordentlicher Vertheilung, wo dieser Proceß also mit Leichtigkeit eintreten kann, umsomehr,

als in den Räumen des Spodiumhauses neben anderen Gasen immer die Luft mit Kohlensäure faktisch übersättigt ist.

Divis behauptet Aehnliches wie Stammer.

Werneking sieht nur die im Spodium enthaltene Kohlensäure als Entkalkungsmittel an, so daß nach ihm hier nur kohlensaurer Kalk enthalten sein könnte.

Jičinský endlich verbindet beide vorgehende Erklärungen zusammen, indem er die Theorie aufstellt, daß wohl der Kalk im Anfange der Wirkung des Spodiums an die in demselben enthaltene Kohlensäure gebunden wird, sobald aber diese gesättigt ist, schlägt sich der Kalk als solcher in den Poren der Knochenkohle nieder.

Uebrigens kann man sich mit dem Dr. Scheibler'schen Kohlensäure-Bestimmungsapparat leicht überzeugen, daß die Knochenkohle immer nach der Filtration gleich geprüft, mehr Kalk enthält, als mit Hilfe dieses Apparates gefunden wird.

Die fixen Alkalien befinden sich im saturirten Safte in einer sehr variirenden Menge, je nachdem der ursprüngliche Saft diese Stoffe mehr oder weniger enthalten hat; das Kali findet man jedoch überwiegend vertreten, wie man es auch daraus ersehen kann, als die Schlempe aus Melassenbrennereien zur Fabrikation der Potasche dient.

Kali und Natron sind im Rübensafte meistens an organische Säuren gebunden und erst bei der Saturation werden sie frei.

In der Rübenasche findet man nach Wolff:

	Percent		
Kali	17	bis	78·5
Natron	1	»	39·2
Kalkoxyd	1·5	»	22·9
Magnesiaerde . . .	0·3	»	13·7.

Ist also die Menge der in der Rübe enthaltenen Alkalien abhängig von dem Boden, in welchem sie cultivirt wurde, und zugleich von dem Dünger, der zur Stärkung dieses Bodens zur Verwendung kam, und ist es nicht uninteressant, daß der Zucker bei diesen variirenden Mengen der Nichtzuckerstoffe in gleichen Mengen vertreten sein kann, ist es ersichtlich, daß also die Gewinnung des Zuckers von der Menge der neben ihm im Safte enthaltenen Stoffe, sowie von ihrer Qualität abhängig ist.

Die Ausscheidung der fixen Alkalien aus dem Safte ist mit den größten Schwierigkeiten verbunden, weil wir noch nicht solche chemische, jedenfalls aber auch rentable Hilfsmittel kennen, durch welche diese Alkalien als unlösliche Salze aus dem Safte entfernt werden könnten.

Ženišek wollte durch die bekannte »Defecation« mit Hilfe der Kieselfluorwasserstoffsäure die Alkalien aus der Melasse entfernen, doch scheint es, daß diese Methode nicht prosperirte.

Auch Hofrath Löwig wollte Aehnliches mit Thonerdehydrat erzielen und sind die diesbezüglichen Versuche noch im Gange.

Newlands entfernte die Alkalien aus der Melasse zum Behufe der Zuckergewinnung aus derselben, wobei er zu diesem Zwecke schwefelsaure Thonerde verwendete; es soll sich hier Alaun bilden, der aus der Lösung auskrystallisirt und mittelst Centrifugen entfernt wird.

Die Alkalinität des saturirten Saftes wird meistens bei einer guten Arbeit nur von Alkalien angezeigt und kann ihre Menge unter Umständen bei Verarbeitung sehr alkalischer Rüben bis 0·1 betragen. H. Pellet und G. Le Docte schreiben darüber: »Es kommen auch Fälle vor,

wo ein völlig ausſaturirter, alſo kalkfreier Saft noch 0·35 bis 0·45 Percent Alkalinität anzeigt. Es ſind aber auch wieder ſolche geſegnete Zuckerfabriken, wo aus der verarbeiteten Rübe ein ſaturirter Saft reſultirt, der blos 0·03 bis 0·02 Percent Alkalien enthält und doch mit dem oxalſauren Ammonium einen merklichen Niederſchlag von oxalſaurem Kalk giebt. Die Verarbeitung eines ſolchen Saftes bietet dem Fabrikanten keine Schwierigkeiten und kann die Ausbeute aus ſolchen Säften ſehr zufriedenſtellend ſein.

Vom Spodium werden dieſe Alkalien nur ſehr mäßig abſorbirt und iſt ſogar auch mancherſeits gänzlich die Möglichkeit der Alkalien-Abſorption bekämpft worden (Dr. Weiler, Dr. Schwarz, »D. J.« 316, 159), während Walkhoff, Cunze, Reichardt, Hanamann u. A. die Abſorptionskraft des Spodiums für Alkalien durch Verſuche bewieſen. Der Letztere berechnete aus ſeinen Beobachtungen, daß das Spodium im günſtigſten Falle 18 Percent der enthaltenen Alkalien aufnehmen könne. Es iſt übrigens eine Thatſache, daß Spodium aus einer Löſung der Alkalien dieſelben der Löſung entzieht, namentlich aber dann, wenn neben den Alkalien kein anderer, die Abſorptionskraft des Spodiums ſchwächender Körper enthalten iſt, und können wir uns ſelbſt in der Praxis von dieſem Factum überzeugen. Wie man nämlich Waſſer zum Zwecke der Auslaugung über das ſchon gebrauchte Spodium laufen läßt, gehen in erſter Reihe die Alkalien in Löſung über und enthalten alſo die erſten Partien des Abſüßwaſſers größere Mengen dieſes Stoffes, was man leicht beweiſen kann, wenn man zu demſelben etwas Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure zuſetzt, worauf ſich allſogleich ein dicker, weißer Niederſchlag bildet, der bei näherer Beſichtigung als kieſelfluorwaſſerſtofffaures Kali ſich erweiſt.

Ueber die Wirkung der freien Alkalien auf den Zucker sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden; auch Seyferth (»Z. f. R.« 21, 431) führt an, daß die Alkalien den Zucker schädlich beeinflussen, während Berendes (»Z. f. R.« 22, 291), Softmann (»Z. f. R.« 22, 173) und lange vor diesen Hochstetter (»Wiener pol. J.« 1843) erkannten, daß dem nicht so ist. Auch bei ganz abnormaler Behandlung der Säfte, so bei der Erhaltung derselben auf 120 Grad C. einige Stunden lang bemerkte man keinen schädlichen Einfluß der gegenwärtigen Alkalien auf den enthaltenen Zucker.

Die Alkalien können im saturirten Safte entweder frei oder gebunden sich vorfinden, hauptsächlich ist man aber der Meinung, die Alkalien seien hier an Kohlensäure gebunden. Wäre jedoch freier Kalk gegenwärtig, ließe sich diese Behauptung nicht recht klar vorstellen, indem die Existenz der kohlensauren Alkalien und des Kalkes neben einander kaum eine Erklärung finden würde — müßten sich diese Verbindungen die Kohlensäure austauschen, weil Kalk zu denselben eine größere Verwandtschaft aufweist als die Alkalien — wodurch die letzteren frei als solche im Safte enthalten würden.

Es ist also nur dann die Möglichkeit der Existenz der kohlensauren Alkalien im Safte vorhanden, wenn die Saturation eine solche war, daß der Kalk in kohlensaurer oder theilweise in doppeltkohlensaurer Form im Safte gelöst sich vorfindet.

In gebundener Form ist die Wirkung der Alkalien jedenfalls eine mäßigere und auch das Verhalten derselben gegen Spodium ist erwiesenermaßen günstiger. Wo z. B. in der Reihe der absorbirten Alkalisalze (Walberg, »Z. f. R.« 1874, 855) als das am schwächsten aufgenommene

Salz: Chlornatrium, an erster Stelle steht — wird das phosphorsaure Natrium am stärksten absorbirt.

Die Gegenwart der Alkalien im Safte, namentlich aber dann, wenn ihre Menge eine abnormale ist, beeinflußt nach Anthon (»D. J.« 1858) die Absorptionskraft des Spodiums gegen hier befindliche Farbstoffe; dieser wird wie gewöhnlich absorbirt, jedoch gleich wieder durch die stark alkalische Flüssigkeit ausgewaschen.

Die Alkalien wirken andererseits in freier Form auf manche, namentlich aber auf die stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Saftes zersetzend ein, wodurch die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers in großem Maße unterstützt wird; wir können dabei eine immerwährende Ammoniak-Entwickelung bemerken, wobei Gummi, Proteïnstoffe ꝛc. zerlegt und in einfachere, dem Spodium zugänglichere Körper überführt werden.

Auf 100 Gewichtstheile Zucker kommen im saturirten Safte 31·48 Theile Nichtzucker, im filtrirten Dicksafte dann nur 18·58 Theile, es wurden also durch eine gute Filtration über 20 Percent Knochenkohle 39 Percent Nichtzucker entfernt (Hanamann).

Manchmal kann man die fixen Alkalien auch in Form von schwefelsauren und salpetersauren Salzen im Safte nachweisen. In dieser Verbindung kann manchmal so viel enthalten sein, daß nach Gunning (»Z. f. R. in Böhmen« 1878, 65) in den eingekochten Syrupen auch schwefelsaure Alkalien neben dem Zucker auskrystallisiren können, woraus dann folgt, daß der hier erzeugte Zucker einer geringeren Qualität ist. Wenn man aus solchem Zucker auf den Centrifugen weiße Waare erzeugen will (Pilé), bekommt man ein Product, welches nach Dr. v. Wachtel (»Oe. Z.« 1879, 927) niemals mehr Polarisation anzeigt als 99·5 Percent,

und je stärker man centrifugiren möchte, desto mehr würde auch die Polarisation sinken, weil nur blos der Zucker durch den deckenden Dampf gelöst und die Menge der schwefelsauren Salze verhältnißmäßig wachsen würde.

Das salpetersaure Kali kann sich manchmal in beträchtlichen Mengen im Safte anhäufen, und zwar, wenn Rübe aus salpeterreichen Böden oder aus solchen, wo mit Chilisalpeter gedüngt wurde, zur Verarbeitung gelangt. Weil dieses salpetersaure Salz während der Fabrikation nur in geringen Mengen entfernt wird, summirt es sich in den Nachproducten, so daß es auch mit dem Zucker auskrystalliſiren kann, wie es von Dr. P. Wagner (»Oe. Z.« 1877, Nov., Dec.) constatirt wurde. Beim Centrifugiren solchen Zuckers geschah eine Explosion, indem hier der Salpeter mit dem Zucker eine explodirbare Masse lieferte.

Dieser Zucker hatte folgende Zusammensetzung:

	Percent nicht centrifugirt	Percent centrifugirt
Zucker	40·2	25·—
Asche	35·21	61·86
Wasser	12·85	5·91
Verschiedenes	11·74	7·23
	100·00	100·00
Darin salpetersaures Kali:	31·—	50·06

Das Ammoniak befindet sich in den Säften als ein am stärksten vertretener Nichtzuckerstoff in freier oder gebundener Form — als Ammoniumsalze und stickstoffhaltige Substanzen und auch als freies Ammoniak. Es entsteht durch den Einfluß des Kalkes, sowie der freien und kohlensauren Alkalien auf die stickstoffhaltigen organischen Substanzen und verräth sich durch seinen charakteristischen Geruch von der Scheidung an bis zu der letzten Station.

Asparagin zum Beispiel wird auf diese Weise zerlegt, ja auch manche organisch saure Kalk-Verbindungen erleiden unter dem Einflusse der Alkalien eine Zersetzung, wobei Ammoniak als ein Zersetzungs-Product entweicht; namentlich geschieht dies während der Filtration. Der Stickstoff nach Schulze (»De. Z.« 1878, Nov.) ist im Rübensafte vertreten in Form von löslichen und unlöslichen Eiweißstoffen, durch Glutamin, Asparagin, Betaïn, dann eine kleine Menge Amidsäuren neben den anorganischen Stickstoff-Verbindungen. H. Pellet und J. E. Pelton fanden in einem Safte 0·0506 Gramm Stickstoff, von dem auf organische Substanzen 0·0405 Gramm entfielen; doch kommen auch Säfte vor, wo die Menge dieser stickstoffhaltigen, durch Alkalien zerlegbaren organischen Stoffe eine solche ist, daß die Ammoniak-Entwickelung in solchem Maße auftritt, daß der durchdringende Geruch dieses Gases die ganzen Fabriksräume erfüllt.

Eine andere Ammoniakquelle ist die Knochenkohle selbst, die den stickstoffhaltigen Kohlenstoff enthält, der beim Glühen zerlegt wird und beim Dämpfen in Ammoniak übergeht.

Das Ammoniak wirkt schädlich auf die Säfte, namentlich aber bei der Filtration, weil das Spodium diesen Stoff nach Ventzke sehr energisch absorbirt und bei dessen Gegenwart aber Alkalien, sowie Farbstoffe nicht absorbirt werden; darunter leidet auch die Structur des Spodiums.

Ammoniak kann auch die Alkalinität — namentlich aber jene der Dicksäfte — anzeigen, und wollen wir uns von der durch die fixen Alkalien erregten Alkalinität überzeugen, so müssen wir vorerst das Ammoniakgas durch andauerndes Kochen austreiben.

Der schädliche Einfluß des Ammoniaks liegt nach Werneking (»De. Z.« 1872, 146) darin, daß unter seiner Wirkung auf die Kupferrohre eine Verbindung $(NO_3)_2\,Cu\,NH_3$ salpetrigsaures Kupfer-Ammonium gebildet wird, welche mit den hier enthaltenen Extractivstoffen eine Kupfertinte liefert, die der Füllmasse eine sehr intensiv graue Färbung ertheilt.

Im kupfernen Vacuum-Apparate gebildete Kupfer-Verbindungen wurden von uns bei Verarbeitung besonders salpeterreicher Rüben (aus Humusböden) beobachtet, wo sich kleine grünliche, mit einem sehr schönen Glanze versehene Krystallchen am Schauglase ansetzen. Diese waren löslich in Salzsäure, im Wasser nur theilweise löslich. Ihre nähere Zusammensetzung konnte wegen der sehr kleinen Menge dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

Bei der Abdampfung der Säfte in Robert'schen Apparaten kann man besonders eine rege Ammoniak-Entwickelung registriren, wobei auch manche andere flüchtige Stoffe gebildet werden, die sich alle in dem Brüdenwasser nachweisen lassen. Wegen dem im Brüdenwasser enthaltenen Ammoniak wird selbes zur Spodiumwäsche gebraucht (Eißfeldt).

Der reine Zucker absorbirt auch Ammoniak wie es E. Labord (»C. r.« 1874, 83) bewies; es bildet sich ein wachsartiger, zerfließender Körper, der auf 100 Theile Zucker 7·83 Theile Ammoniak enthält, das aber an der Luft wieder verflüchtigt. Diese Beobachtung hat aber einen mehr wissenschaftlichen als praktischen Werth.

Magnesiaerde befindet sich in der Rübenasche in einer Menge von 0·3 bis 13·7 Percent und folglich muß diese mit den anderen Stoffen bei der Diffusion der Rübenschnittlinge in den Diffusionssaft wenigstens theilweise über-

gehen; außerdem wird sie mit dem zur Scheidung zugegebenen Kalke mitgeführt, weil der Kalkstein meistens mit einer jedenfalls sehr variirenden Menge Magnesit begleitet wird, wo dann im Kalkofen neben dem Kalke auch Magnesiaerde producirt wird. Bei der Saturation wird diese in kohlensaure Magnesia überführt, die in Form von Schlamm sich absetzt, doch theilweise bleibt diese gelöst im Safte zurück; bei der Filtration über Spodium wird diese Verbindung ähnlich wie Kalk entfernt, doch bleiben nach Pellet noch einige Ueberreste im Safte und man kann sie endlich auch in der Füllmasse antreffen. Zum Beweise dessen führen wir hier eine vergleichende Analyse von colonialem und Rübenzucker an (The Sugar Cane 106) aus der Raffinerie Lowe, Lane, Raffinerie Liverpool, und zwar ist es ein Durchschnitt der für das ganze Jahr gesammelten Zuckerproben (mit Zugabe von Schwefelsäure verascht).

	Colonialzucker Percent	Rübenzucker Percent
K_2O	28·79	34·19
Na_2O	0·87	11·12
CaO	6·83	3·60
MgO	2·73	0·16
Fe_2O_3, Al_2O_3	6·90	0·28
SO_3	43·65	48·85
Sand und SiO_2	8·29	1·78
	100·06	99·98

Schon kleine Mengen Magnesiaerde in Brotwaare machen, daß dieselbe immerwährend feucht bleibt. Aehnlich erübrigen noch: Chlor, der meistens in der Rübe an Kalium gebunden ist, dann Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche meist an fixe Alkalien gebunden sind und deren Menge nach Wolff folgende ist:

und je stärker man centrifugiren möchte, desto mehr würde auch die Polarisation sinken, weil nur blos der Zucker durch den deckenden Dampf gelöst und die Menge der schwefelsauren Salze verhältnißmäßig wachsen würde.

Das salpetersaure Kali kann sich manchmal in beträchtlichen Mengen im Safte anhäufen, und zwar, wenn Rübe aus salpeterreichen Böden oder aus solchen, wo mit Chilisalpeter gedüngt wurde, zur Verarbeitung gelangt. Weil dieses salpetersaure Salz während der Fabrikation nur in geringen Mengen entfernt wird, summirt es sich in den Nachproducten, so daß es auch mit dem Zucker auskrystalliſiren kann, wie es von Dr. P. Wagner (»Oe. Z.« 1877, Nov., Dec.) constatirt wurde. Beim Centrifugiren solchen Zuckers geschah eine Explosion, indem hier der Salpeter mit dem Zucker eine explodirbare Masse lieferte.

Dieser Zucker hatte folgende Zusammensetzung:

	Percent nicht centrifugirt	Percent centrifugirt
Zucker	40·2	25·—
Asche	35·21	61·86
Wasser	12·85	5·91
Verschiedenes	11·74	7·23
	100·00	100·00
Darin salpetersaures Kali:	31·—	50·06

Das Ammoniak befindet sich in den Säften als ein am stärksten vertretener Nichtzuckerstoff in freier oder gebundener Form — als Ammoniumsalze und stickstoffhaltige Substanzen und auch als freies Ammoniak. Es entsteht durch den Einfluß des Kalkes, sowie der freien und kohlensauren Alkalien auf die stickstoffhaltigen organischen Substanzen und verräth sich durch seinen charakteristischen Geruch von der Scheidung an bis zu der letzten Station.

Asparagin zum Beispiel wird auf diese Weise zerlegt, ja auch manche organisch saure Kalk-Verbindungen erleiden unter dem Einflusse der Alkalien eine Zersetzung, wobei Ammoniak als ein Zersetzungs-Product entweicht; namentlich geschieht dies während der Filtration. Der Stickstoff nach Schulze (»De. Z.« 1878, Nov.) ist im Rübensafte vertreten in Form von löslichen und unlöslichen Eiweißstoffen, durch Glutamin, Asparagin, Betaïn, dann eine kleine Menge Amidsäuren neben den anorganischen Stickstoff-Verbindungen. H. Pellet und J. E. Pelton fanden in einem Safte 0·0506 Gramm Stickstoff, von dem auf organische Substanzen 0·0405 Gramm entfielen; doch kommen auch Säfte vor, wo die Menge dieser stickstoffhaltigen, durch Alkalien zerlegbaren organischen Stoffe eine solche ist, daß die Ammoniak-Entwickelung in solchem Maße auftritt, daß der durchdringende Geruch dieses Gases die ganzen Fabriksräume erfüllt.

Eine andere Ammoniakquelle ist die Knochenkohle selbst, die den stickstoffhaltigen Kohlenstoff enthält, der beim Glühen zerlegt wird und beim Dämpfen in Ammoniak übergeht.

Das Ammoniak wirkt schädlich auf die Säfte, namentlich aber bei der Filtration, weil das Spodium diesen Stoff nach Ventzke sehr energisch absorbirt und bei dessen Gegenwart aber Alkalien, sowie Farbstoffe nicht absorbirt werden; darunter leidet auch die Structur des Spodiums.

Ammoniak kann auch die Alkalinität — namentlich aber jene der Dicksäfte — anzeigen, und wollen wir uns von der durch die fixen Alkalien erregten Alkalinität überzeugen, so müssen wir vorerst das Ammoniakgas durch andauerndes Kochen austreiben.

Der schädliche Einfluß des Ammoniaks liegt nach Werneking (»Oe. Z.« 1872, 146) darin, daß unter seiner Wirkung auf die Kupferrohre eine Verbindung $(NO_3)_2\,Cu\,NH_3$ salpetrigsaures Kupfer-Ammonium gebildet wird, welche mit den hier enthaltenen Extractivstoffen eine Kupfertinte liefert, die der Füllmasse eine sehr intensiv graue Färbung ertheilt.

Im kupfernen Vacuum-Apparate gebildete Kupfer-Verbindungen wurden von uns bei Verarbeitung besonders salpeterreicher Rüben (aus Humusböden) beobachtet, wo sich kleine grünliche, mit einem sehr schönen Glanze versehene Krystallchen am Schauglase ansetzen. Diese waren löslich in Salzsäure, im Wasser nur theilweise löslich. Ihre nähere Zusammensetzung konnte wegen der sehr kleinen Menge dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

Bei der Abdampfung der Säfte in Robert'schen Apparaten kann man besonders eine rege Ammoniak-Entwickelung registriren, wobei auch manche andere flüchtige Stoffe gebildet werden, die sich alle in dem Brüdenwasser nachweisen lassen. Wegen dem im Brüdenwasser enthaltenen Ammoniak wird selbes zur Spodiumwäsche gebraucht (Eißfeldt).

Der reine Zucker absorbirt auch Ammoniak wie es E. Laborde (»C. r.« 1874, 83) bewies; es bildet sich ein wachsartiger, zerfließender Körper, der auf 100 Theile Zucker 7·83 Theile Ammoniak enthält, das aber an der Luft wieder verflüchtigt. Diese Beobachtung hat aber einen mehr wissenschaftlichen als praktischen Werth.

Magnesiaerde befindet sich in der Rübenasche in einer Menge von 0·3 bis 13·7 Percent und folglich muß diese mit den anderen Stoffen bei der Diffusion der Rübenschnittlinge in den Diffusionssaft wenigstens theilweise über-

gehen; außerdem wird sie mit dem zur Scheidung zugegebenen Kalke mitgeführt, weil der Kalkstein meistens mit einer jedenfalls sehr variirenden Menge Magnesit begleitet wird, wo dann im Kalkofen neben dem Kalke auch Magnesiaerde producirt wird. Bei der Saturation wird diese in kohlensaure Magnesia überführt, die in Form von Schlamm sich absetzt, doch theilweise bleibt diese gelöst im Safte zurück; bei der Filtration über Spodium wird diese Verbindung ähnlich wie Kalk entfernt, doch bleiben nach Pellet noch einige Ueberreste im Safte und man kann sie endlich auch in der Füllmasse antreffen. Zum Beweise dessen führen wir hier eine vergleichende Analyse von colonialem und Rübenzucker an (The Sugar Cane 106) aus der Raffinerie Lowe, Lane, Raffinerie Liverpool, und zwar ist es ein Durchschnitt der für das ganze Jahr gesammelten Zuckerproben (mit Zugabe von Schwefelsäure versetzt).

	Colonialzucker Percent	Rübenzucker Percent
K_2O	28·79	34·19
Na_2O	0·87	11·12
CaO	6·83	3·60
MgO	2·73	0·16
Fe_2O_3, Al_2O_3	6·90	0·28
SO_3	43·65	48·85
Sand und SiO_2	8·29	1·78
	100·06	99·98

Schon kleine Mengen Magnesiaerde in Brotwaare machen, daß dieselbe immerwährend feucht bleibt. Aehnlich erübrigen noch: Chlor, der meistens in der Rübe an Kalium gebunden ist, dann Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche meist an fixe Alkalien gebunden sind und deren Menge nach Wolff folgende ist:

	Percent
Cl	0·5—16·95
SO_3	1·3— 8·90
P_2O_5	4·1—18·40

Nach Pellet erfordert die Bildung von 100 Kilogramm Zucker in Rüben 1·18 bis 1·20 Percent Phosphorsäure.

Zum Theil werden sie bei der Saturation, zum Theile bei der Filtration entfernt, doch begegnen wir ihnen auch noch in der Melasse.

Die Kieselsäure ist in der Rübe gebunden an Alkalien in Form löslicher Salze und wird sie bei der Saturation und der Filtration theilweise entfernt, wo bei der letzteren Station sie zur Bildung der sogenannten Glanzkohle beiträgt.

Auch Eisen in Form von Eisenoxyd oder dessen Salze wird, wie Bodenbender nachwies, im Safte angetroffen und löst sich dieser Stoff unter dem Einflusse der Kalksaccharate. Das Eisen wird vom Spodium aus seinen Lösungen sehr energisch aufgenommen, wobei eine Zersetzung des betreffenden Eisensalzes stattfindet.

Der Aetzkalk, der kohlensaure Kalk, nach Umständen auch der doppeltkohlensaure Kalk, dann Kali, Natron und die entsprechenden kohlensauren Salze, ferner Ammoniak, endlich auch freie Magnesia rufen die Alkalinität des Saftes hervor, und ist als Gesetz anzunehmen, daß die Säfte nach der Filtration blos die Alkalinität von den ursprünglichen Alkalien — minus der Entfernten — angezeigt haben sollen. Alle jene Alkalisalze, deren Säuren schwächer sind als die zur Titration gebrauchte Normalsäure, zeigen die Alkalinität an. Es ist jedoch die Frage, wie sich die aus einer Verbindung mit Hilfe normaler Säure ausgetriebene Säure in

Lösung verhält, wenn sie nicht flüchtig ist und keine Base findet, mit der sie sich verbinden würde — die so frei gewordene Säure muß dann jedenfalls auch als solche im Safte verbleiben und als solche auch reagiren.

In der Rübenasche wurden auch kleine Mengen Rubidium entdeckt und begegnen wir übrigens manchen sehr seltenen Stoffen in der Rübenasche, von denen wir uns nicht erklären können, ob sie zum Wachsthum der Rübe nothwendig oder ob sie blos zufällig in die Pflanze gerathen sind.

Weniger bekannt, aber desto interessanter sind jene im Rübensafte enthaltenen Stoffe, die wir mit dem Summarnamen »organischer Nichtzucker« bezeichnen, und wurden dieselben von dem großen deutschen Chemiker Dr. Scheibler gründlich studirt. Doch werden noch immerwährend neue Verbindungen entdeckt, wie dies in neuester Zeit Edm. O. v. Lippmann durch die Entdeckung der Tricarballylsäure und Aconitsäure im Rübensafte thatsächlich bewies.

Die organischen Stoffe sind entweder schon im ursprünglichen Rübensafte als solche anwesend oder sie können im Laufe der Fabrikation manche Veränderungen erleiden; auch durch einen gewissen pathologischen Proceß werden neue Verbindungen gebildet.

Die Oxalsäure, welche als oxalsaures Kali und Natron in der Rübe in größerer Menge enthalten ist, wird bei der Kalkscheidung zum größten Theile in Form von Schlamm entfernt, obwohl der gebildete oxalsaure Kalk im Zuckersafte löslich ist (Scheibler, »Z. f. R.« 16, 222). Man findet aber diese Verbindung in beträchtlicher Menge als Inkrustation der Röhrenwände in den Robert'schen Verdampfapparaten und muß man also dafür halten, daß

sich dieser Stoff im Laufe der Fabrikation aus einem anderen bilde.

Und in der That weiß man, daß sich die Oxalsäure durch Oxydation aus dem Glycol und der Glycolsäure bilde und beinahe aus allen in die Reihe der Fettkörper und der mit ihnen verwandten an Wasserstoff armen Substanzen bei der Oxydation mit Salpetersäure bilde. Auch aus Rohrzucker, durch dessen Oxydation, entsteht diese Säure. Durch starkes Anwärmen zerfällt sie in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure und Wasser. Reductionsmittel führen sie in Glycolsäure über:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + OH_2$$

Dadurch haben wir eine klare Erklärung der früher angeführten Facten erlangt.

Die Citronensäure bildet bei der Scheidung ein Kalksalz, das die Eigenschaft hat, daß sie weniger in heißem als in kaltem Wasser löslich ist, und je verdünnter die Zuckerlösung ist, desto mehr kann sie von diesem Salze aufnehmen, aber immer mehr als bloßes Wasser. Also je concentrirter die Zuckerlösung wird, desto proportioneller muß auch citronensaurer Kalk ausgeschieden werden. Durch starkes Erhitzen entsteht aus dieser Säure die Aconitsäure und aus dieser mit Hilfe des Natriumamalgams die Tricarballylsäure

Weinsäure ist in einigen Modificationen bekannt und befindet sich in Säften in Form von Salzen gelöst.

Aepfelsäure, als äpfelsaure Salze im Safte enthalten, polarisirt links, durch Reductionsmittel wird sie in Jantarsäure überführt. Einer der Amide der Aepfelsäure ist: Asparagin (Amidosuccinaminsäure), aus dem durch

Einwirkung von Alkalien Asparaginsäure entsteht (studirt von Dr. Scheibler).

Pectinsäure entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf das im Rübensafte enthaltene Pectin — aus dem durch längeres Kochen im Wasser Parapectin und endlich durch dessen längeres Kochen mit einer Säure Metapectin entsteht.

Im Rübensafte findet man ein Ferment, das man Pectase nennt, durch dessen Einwirkung Pectin in Pectinsäure übergeführt wird. Man kennt auch Parapectinsäure.

Alle diese Säuren gehören zu der Reihe jener, die mit Kalk leicht lösliche Verbindungen eingehen und welche hauptsächlich als die Melassenbilder bezeichnet werden.

Buttersäure entsteht möglicherweise durch Veränderung der Milchsäure und diese wieder durch die Milchsäuregährung aus manchen organischen, im Rübensafte befindlichen Substanzen durch die Einwirkung gewisser Körper. Beide kann man in der Melasse nachweisen.

Glucinsäure entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf den Invertzucker, welcher auch manchmal schon in der Rübe anzutreffen ist und durch die Witterungseinflüsse und manche Stoffe hier gebildet wird; aus der Glucinsäure entsteht weiter die Apoglucinsäure. Die genannten Säuren findet man fast alle in der Melasse, wo sie in Form verschiedener Salze in Summe die melassenbildenden Stoffe vorstellen.

Die Eiweißstoffe, theils löslich, theils unlöslich, welche letztere Modification durch den Einfluß der Alkalien in Lösung erhalten wird, enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff (13 bis 16 Percent), Sauerstoff und Schwefel (1 bis 1·6 Percent). Sie sind sehr wenig studirt; durch

Fäulniß, die sehr leicht bei diesen Stoffen eingeleitet wird, gehen sie in Ammoniak, Schwefelammonium, Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Amine, Leucin und Tyrosin über.

Sie können auch durch gewisse Reagentien in Oxal- und Asparaginsäure, Leucin ꝛc. überführt werden.

Das Asparagin, Betaïn und Trimethylamin sind stickstoffhaltige Substanzen.

Das Betaïn oder Oxycholin $C_2H_2O\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$ befindet sich schon fertig im Rübensafte.

Das Trimethylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}N$ ist ein in Wasser leicht lösliches Gas und entsteht im Laufe der Fabrikation aus dem Betaïn.

Aus den stickstofffreien Verbindungen nennen wir hier blos den Farbstoff — Chromogen.

Dieser ward von Monier (»Z. f. R.« 1865, 764) und Dr. v. Wachtel (»Oe. Z.« 1879, 391) studirt. Der Letztere constatirte, daß der von ihm ausgeschiedene Farbstoff sauer reagirt — er verbindet sich mit Blei, Baryum, Calcium ꝛc. und die so entstandenen Verbindungen sind amorph. Es scheint, daß dieser Farbstoff nur in status nascens, unterstützt durch die Diffusion, in Lösung übergeht.

Das Chromogen färbt schon in Spuren große Massen Saft sehr intensiv und ist sehr leicht durch mechanische Mittel fällbar, wornach er nicht mehr in Lösung geht.

Doch wir sehen manchmal eine starke Färbung an den Säften, die schon die Filtration passirt haben, oder aber können wir es immer an der Melasse beobachten, wo

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

sich alle Farbe addirt und die sehr intensiv gefärbt ist, ohne daß diese Farbe dem Caramel zugeschrieben werden könnte.

J. Maumené (»Compt. rend.« 1874) führt einen Grund dieser Erscheinung an und meint, daß das in den Säften enthaltene salpetersaure Ammonium durch andauerndes Kochen zerlegt wird, und daß es möglich ist, daß die Salpetersäure bei Gegenwart von Zucker zu salpetriger Säure reducirt wird, welche als rothes Gas die Säfte färbt.

Etwas Aehnliches wurde schon früher angeführt.

Doch am öftersten kann man die abnormale Färbung der Säfte auf die Gegenwart von Invertzucker zurückleiten, der durch Alkalien zersetzt wird und die Glucin- und Apoglucinsäure liefert, welche beide mit Kali und Natron sehr stark gefärbte Salze liefern, während das Kalksalz eine lichtgelbe Färbung aufweist. Wenn neben diesen Salzen viel freier Kalk enthalten ist, werden jene vom Spodium sehr energisch aufgenommen. Teixera Mendes beobachtete, daß die Gegenwart von nur Spuren Eisen die auf obige Weise hervorgerufene Färbung noch intensiver macht. Nach einer (in der »De. Z.« 1878, April) erschienenen und mit A. S. gezeichneten Abhandlung wird der Grund der manchmal stark auftretenden Färbung als doppelt bezeichnet:

Der erste ist die Gegenwart des Farbstoffes (Softmann, »D. Z.« XVII., 56), der schon bei der Saturation theilweise niedergeschlagen und vom Spodium mehr aus neutraler als alkalischer Lösung aufgenommen wird, doch muß diese ursprüngliche Substanz durch Kochen mit Alkalien, selbst mit Erdalkalien modificirt werden, um in jenem Sinne entfernt werden zu können. Es ist etwa ähnlich wie mit dem Ulmin und Humin, welche auch durch Kochen mit Alkalien in correspondirende Säuren übergeführt und erst als solche wieder entfernt werden, während bei unvollständiger

Zersetzung Ulmin in Lösung übergeht, in welcher Form er auch vom Spodium nicht entfernt wird.

Der zweite Fall der intensiven Färbung hat seinen Ursprung in der Gegenwart von Invertzucker und ist dieser bedenklicher als jener. Die Producte der Zersetzung dieses Stoffes verbinden sich nach Bodenbender (»D. Z.« 1875, 303) mit fixen Alkalien; diese sind sehr färbig und werden vom Spodium nur bei Gegenwart von Aetzkalk aufgenommen, also nur in Form von Kalksalzen. Wir wissen aber, daß der Kalk nur ein überflüssiger Ballast sei, den man absolut aus den Säften zu entfernen trachtet, daher gelangen also jene Stoffe bis in die Melasse.

Eine ihrer unlieben Eigenschaften ist, daß sie als Ferment wirken, das heißt durch ihre bloße Gegenwart wird immerwährend der Rohrzucker veranlaßt, in Invertzucker überzugehen, und können so fortschreitend den Saft bis zum Sauerwerden bringen.

Die aus solchem Safte erzeugte Füllmasse ist sehr schmierig, krystallarm und enthält eine große Menge Invertzucker, der immerwährend sich noch bildet.

Das rationellste Mittel gegen dieses Uebel ist die Filtration des Saftes über Spodium bei Gegenwart des freien Kalkes durchzuführen und dann den Dicksaft zu saturiren (Dr. Bodenbender), denn es ist von Dr. Drenckmann bewiesen worden, daß der Schlamm von der Dicksaft-Saturation 20·1 Percent Kalk, 5·97 Percent Eiweißstoffe und 18·48 Percent organische Säuren enthält (am stärksten waren vertreten die Oxal- und Citronensäure, dann die Aepfel-, eventuell Asparaginsäure). Auch Sostmann empfiehlt diese Procedur zur Aufbesserung der Säfte.

Im Ganzen werden die der Absorption fähigen Stoffe aus dem verdünnten Safte leichter vom Spodium auf-

genommen, jedoch darf man nicht vergessen, daß durch das anhaltende Kochen des Dünnsaftes, durch die gegenseitige Einwirkung die genannten Verbindungen in einfachere, der Absorption fähigere Substanzen überführt werden, und ist also eine rationelle Dicksaft-Filtration — wohl nur in diesem Sinne — am Platze.

Dr. Flammer stellte einige Vergleichsversuche zusammen, um den Filtrationseffect des Spodiums bei Dünnsäften und Dicksäften beurtheilen zu können.

Der Dünnsaft hatte Salze:

Percent

1. 0·65 ursprünglich,
   0·38 am Anfange der Filtration,
   0·27 = 42, die vom Spodium entfernt wurden.
2. 0·65 ursprünglich,
   0·48 am Ende der Filtration,
   0·17 = 26, die vom Spodium entfernt wurden.

Der Dicksaft hatte Salze:

Percent

1. 2·77 ursprünglich,
   1·26 in der ersten Stunde,
   1·51 = 55, die vom Spodium entfernt wurden.
2. 2·77 ursprünglich,
   2·29 in der sechsten Stunde,
   0·48 = 17, die vom Spodium entfernt wurden.

Stohmann: Der Dünnsaft hatte vor der Filtration: 0·329 Perc. und 0·323 Perc. Aschenrückstand, nach der Filtration 0·225 » » 0·252 »

Differenz 0·104 Perc. 0·071 Perc., die vom Spodium entfernt wurden.

Dr. Stammer führt an, daß 17 bis 30 Percent der im Safte enthaltenen Nichtzuckerstoffe im praktischen Sinne vom Spodium entfernt werden.

Michaëlis (»Z. f. R.« V., 250) fand auf Grund seiner Untersuchungen, daß 20 Percent der enthaltenen Proteïnsubstanzen vom Spodium absorbirt werden.

Graham (»Mußpratt« I., 797) behauptet, daß alle Stoffe vom Spodium absorbirt werden, Ammoniak und Aetzkali ebenfalls.

Hanamann (»Oe. Z.«, Januar 1877) in seiner Abhandlung »Ueber die Alkalinität der Säfte« hatte in einer Tabelle den Filtrationseffect auf die saturirten Säfte folgend angeführt:

	Dünnsaft nach der zweiten Saturation	filtrirter Dünnsaft	Abfußwasser	unfiltrirter Dicksaft	filtrirter Dicksaft
Wasser	92·82	92·61	96·55	63·328	70·42
Trockensubstanz (115° C.)	7·18	7·39	3·43	36·672	29·58
Zucker	5·461	6·—	2·03	29·078	24·945
Fremde Stoffe	1·462	1·138	1·257	6·326	3·642
Asche nach Abzug der CO_2	0·257	0·252	0·143	1·268	0·993
Die Säfte enthalten:					
Freies Ammoniak . . .	0·0161	0·0144	0·0068	0·0119	0·1161
Freien Kalk	0·041	—	—	—	—
Freies Aetzkali	0·0450	0·0329	0·0235	0·0588	0·0545
Der Kalk-Inhalt überh.	0·0041	0·0005	Spur	0·002	0·0008
» Aetzkali-Inhalt »	0·1983	0·1962	0·1072	0·8966	0·677
» Aetznatron-Inh. »	0·0325	0·0232	0·0138	0·107	0·084
In 100 Theilen Trockensubstanz war enthalten:					
Zucker	76·056	81·191	—	79·292	84·331
Fremde Stoffe	20·365	15·399	—	17·251	12·312
Asche nach Abzug der CO_2	3·579	3·410	—	3·457	3·357
Die Säfte enthalten:					
Freies Ammoniak . . .	0·2242	0·1948	—	0·0324	0·0544
Freien Kalk	0·0571	—	—	—	—
Freies Aetzkali	0·6267	0·4452	—	0·1603	0·1842
Der Kalk-Inhalt überh.	0·0571	0·0067	—	0·0054	0·0027
» Aetzkali-Inhalt »	2·7618	2·6549	—	2·4449	2·3563
» Aetznatron-Inh. »	0·4526	0·3139	—	0·2918	0·2839

Die Menge der im Safte enthaltenen fixen Alkalien belief sich auf 3·21 Percent im saturirten Safte

2·63 » » filtrirten Dicksafte

und bedeutet dies also die Entfernung von 18 Percent fixen Alkalien mittelst Spodium. Die citirte Tabelle erlaubt uns zugleich den Fortgang der Reinigung der Säfte zu studiren und zugleich wird dadurch auch das Wiederkehren der Stoffe durch die Absüßwässer ersichtlich.

Bei der Filtration der Säfte über Spodium kommen oft Fälle vor, daß der Saft unversehens trübe bis milchig wird, was jedenfalls einen nachtheiligen Einfluß auf die aus solchen Säften erzeugte Füllmasse ausübt.

Die Intensität dieser Trübung ist sehr verschieden und kommen auch specielle Fälle vor, wie jener, den ich bemerkte, indem nämlich die Dünnsäfte aus den Filtern jeder für sich gänzlich klar ausgetreten sind, doch wie sie sich in der Rinne mischten, wurden sie trübe.

Den am meisten anzutreffenden Grund des Trübwerdens der Säfte kann man in den zwei Producten suchen:

1. in der allzu kleinen Alkalinität des Saftes,

2. in dem niederen Temperatursgrade, bei dem die Filtration vor sich geht.

Der erste Fall kann in dem allzu energischen Saturiren liegen, wobei der ganze Kalkinhalt entfernt wurde und die Säfte von der Natur aus verschwindend kleine Mengen fixe Alkalien enthalten; wird nun so ein Saft über das Spodium geführt, so wird der letzte Rest des Kalkes entfernt und der Saft wird sauer, d. h. der Zucker wird invertirt, oxydirt und verändert sich in Milch- und Buttersäure — diese machen dann den Saft milchig und käsig.

Manchmal kann aber auch eine genugsam große Alkalinität der Säfte plötzlich in Folge der Gegenwart des

Asparagins sinken, und zwar wirken die Alkalien auf diesen Stoff und überführen ihn in Asparaginsäure, die immerwährend den Saft neutralisirt, bis sie ihn sauer macht. Dasselbe geschieht, wenn in die Säfte bei der Diffusion Rübenschnittlinge kommen, die durch die Einwirkung des Kalkes zersetzt werden und Körper mit saurer Reaction liefern. (»Z. f. R.« in Böhmen, 1873.)

Manchmal kann auch das Sauerwerden der Säfte nach Divis (»Z. f. R. in Böhmen«, III., 1874) in einer unvollkommen regenerirten Knochenkohle liegen (die nach Schatten regenerirt wurde). Im Spodium, auch schon dem ausgewaschenen, bleibt noch etwas Zucker, der durch Oxydation Essig- und Milchsäure giebt — ähnliche saure Producte liefern auch die anderen, vom Spodium absorbirten Stoffe, und ist es möglich, daß durch unvollkommenes Glühen ein Theil dieser Säuren nicht zersetzt ward, die dann bei der Filtration correspondirende Gährungen erregen.

Bei einem langsamen Gange des Saftes durch die Filter und wenn die Temperatur des Saftes unter 40° R. sinkt, ist die Bedingung zum Beginne der Gährung des Saftes vollkommen eingehalten und werden dann die Säfte milchig. Auch bei einem sehr alkalinischen Safte kommt derselbe beim Ansetzen eines neuen Filters immer matt, blind heraus, und es ist also hier möglich, daß einzelne Zuckertheilchen bei der Berührung mit dem Spodium sich in dem Zustande der feinsten Vertheilung befinden, wo die Luft Gelegenheit hat, oxydirend einzuwirken.

Zu einer Probe trüben Saftes, dessen Erblinden durch nichts begründet werden konnte, wurde etwas Salzsäure zugegeben, wodurch jedoch der Niederschlag nicht gelöst ward, sondern sich noch in größerer Menge bildete; es ist hier möglicherweise eine Analogie mit der Erscheinung,

welche Paul Horsin Déon (J. d. f. d. s. 1872, Nr. 38) beschreibt und die Feltz beobachtete, daß bei der Absorption der Kohlensäure von einem Kalksaccharat und bei der Zugabe verdünnter Salzsäure ein Niederschlag ausfällt, der Kohlensäure enthält; Aehnliches können auch organische Säuren erregen.

Boivin und Loiseau benannten diese Substanzen hydrosucre carbonates de chaux (enthält Zucker, Kalk und Kohlensäure).

Dr. Scheibler (»Z. f. R.«, 1873) nennt noch einen anderen Grund des Mattwerdens der Säfte, und zwar kann auch das Rübengummi schuld daran sein, indem es feine Theilchen unlöslicher Stoffe schwebend in der Flüssigkeit hält, ohne daß diese mechanisch abfiltrirbar wären.

Bei einer überaus kleinen Alkalinität der Zuckersäfte und bei einem niederen Temperatursgrad können auch Organismen eine Gährung des Saftes hervorrufen, welche immerwährend, wie Pasteur schreibt, in der Luft schwimmen (Mémoire sur les corpuscules organisés suspendus dans l'atmosphère).

Durch die Dünnsaft-Filtration kann man den Reinheits-Quotienten des Dünnsaftes bei einer halbwegs rationellen Durchführung um 8—10 Percent erhöhen. Der Dünnsaft wird dann in die Robert'schen Verdampfapparate geführt, wo er auf Dicksaft verkocht wird, wobei aber auch noch chemische Processe auftreten. Hier kann man die Zersetzung der organischen, namentlich stickstoffhaltigen Substanzen durch die Einwirkung der Alkalien verzeichnen; die Producte dieser Zersetzung können im Brüdenwasser nachgewiesen werden. — Weiter scheiden sich hier durch das fortschreitende Eindicken Kalk-Verbindungen aus, wie aus den Arbeiten von Dr. Scheibler, Barresvil, Bobierre,

Jacobsthal beim kohlensauren, oxalsauren, phosphorsauren, citronensauren u. s. w. Kalk beobachtet wurde. In der Wirklichkeit kann man alle die hier genannten Verbindungen, ja auch andere, wie Ed. O. v. Lippmann und F. Weyr bewiesen, in der Kruste aus den Apparaten beobachten und führen wir hier eine Analyse des Schlammes aus dem Robert'schen Körper an, die von Klause (»Oe. Z.« 1876) ausgeführt wurde.

	Percent
Wasser	50 11
Sand	0·58
organische Substanzen	24·40
mit 7·79% eines ranzigen Fettstoffs	
Fe_2O_3 und Al_2O_3	4·22
CaO	10·97
MgO	Spuren
CO_3Ca	1·27

Chlor, Schwefelsäure, fixe Alkalien; als zufällig beigemischte Stoffe wurden Kupfer und Zink gefunden.

Die Zusammensetzung des verkochten Saftes wird also eine andere als jene des bloßen filtrirten Dünnsaftes; der unfiltrirte Dicksaft ist trübe von den suspendirten organischen Stoffen, die ausgeschieden wurden, in Folge der Zersetzung derjenigen Stoffe mit großer Moleküle, die löslich waren, auf solche mit kleiner Moleküle, die zufällig nicht löslich sind. Weiter scheiden sich auch Eiweißstoffe aus, indem sie in Lösung blos durch Alkalien erhalten werden; durch die theilweise Neutralisation dieser durch organische ausgeschiedene Stoffe müssen proportionell Eiweißstoffe frei werden, welche bei der hier herrschenden Temperatur coaguliren. Das Verkochen der Säfte soll nicht sehr weit getrieben werden, weil auf einem zu dicken Saft das Spodium weniger energisch

einwirkt und es wird ein Concentrationsgrad von 25—30° S. empfohlen. Bei diesem Verkochen muß alles Zerlegungsfähige zersetzt werden, so daß man nach der Filtration bei der Krystallisation solche Processe meistens nicht mehr bemerkt.

Den verkochten Saft kann man als zu der Filtration über Spodium vorbereiteten betrachten, indem die in einfachere Körper überführten organischen Substanzen meist vom Spodium besser aufgenommen werden.

Aehnlich wie bei dem Dünnsafte wäre es auch hier angezeigt, den Dicksaft über eine mechanische Filtrirvorrichtung zu treiben, indem die suspendirten Stoffe durch das Stehenlassen in den Reservoiren oberhalb der Filter meist nicht befriedigend sich absetzen und die oberen Schichten des Spodiums vertragen. Hier kann man ähnliche Processe beobachten wie bei der Filtration der Dünnsäfte.

Das Auskochen des Saftes in den Reservoiren hat dann einen zweifachen Zweck:

1. Die Erhaltung der Temperatur am höchsten Grade.
2. Die Unterstützung des Absetzens der suspendirten Stoffe.

Die Hauptwirkung des Spodiums auf die Dicksäfte giebt sich in der Entfärbung kund und dann in der Verringerung der Alkalinität, namentlich aber, wenn die Alkalien an eine Säure gebunden sind (an CO_2 oder P_2O_5), indem sie als solche besser absorbirt werden.

Während die Alkalinität des Dünnsaftes 0·05 Percent beträgt, ist sie bei einem vierfach verkochten Safte nach der Filtration bei normalen Säften noch geringer. Jedenfalls richtet sich hier das Sinken der Alkalinität nach der Natur der enthaltenen Alkalien — ist es Kalk, so kann man ein größeres Sinken der Alkalinität verzeichnen, waren es fixe

Alkalien, werden diese weniger absorbirt. Usus der modernen Fabrikation ist jedoch, daß im Dicksafte keine Spur Kalk sein soll, der durch das oxalsaure Ammonium nachweisbar würde. Im Gegentheile kann man dann immer eine unbefriedigende Krystallisation im Vacuum-Apparate voraussagen. — Bei einem normalen Safte, der bis zur Probe eingekocht wurde, muß durch das erste oder das zweite Ziehen des Saftes Korn gebildet werden — die ganze Saftmasse im Vacuum wird nämlich durch das Zuspritzen einer Partie Saftes beweglicher und zugleich sinkt der Temperaturgrad, so daß allsogleich sich Krystalle ausscheiden. (Die Franzosen gebrauchen zu diesem Zwecke eine Kupferschlange, durch welche in dem rechten Momente kaltes Wasser geführt wird.)

Diese Kornbildung ist jedoch bei abnormal alkalinischen Säften sehr unvollkommen und kann diese Abnormalität hervorgerufen werden: durch die Gegenwart einer großen Menge fixer Alkalien, durch die Gegenwart von Kalk, dann bei Gegenwart von organisch sauren Verbindungen mit Alkalien oder Kalk.

Manchmal muß dieses Ziehen der Säfte in's Vacuum zehn- bis fünfzehnmal wiederholt werden, ehe sich Krystallfragmente ausbilden, ja, manchesmal kann die Kornbildung im Vacuum nicht erzielt werden und wird dann zum Blankkochen — auf den Faden — geschritten. Solche Füllmassen können dann selbstverständlich nicht jene Ausbeute liefern, wie es bei den normalen der Fall ist, und man kann dann immer eine proportionell größere Melassenbildung erwarten.

Zur Abhilfe gegen diese Uebel wurden zahlreiche Proceduren empfohlen. So empfiehlt Margueritte das Verkochen der Säfte in den Verdampfapparaten bei Gegenwart irgend einer mineralischen Säure, am besten der Salz-

säure, zu betreiben, wobei diese blos auf die organisch sauren Verbindungen zersetzend einwirkt und den Zucker hier unberührt läßt.

Feltz (»Oe. Z.«, 1874) bewies dieses durch analytische Belege und kam zu dem Resultate, daß selbst die Schwefelsäure in der Luftleere — also bei einem niederen Temperaturgrade — und bei Gegenwart der organischen Verbindungen auf den Zucker nicht zersetzend einwirkt.

Manche hier freigewordene Säuren erleiden auch noch eine tiefergehende Zersetzung, wie dies bei der Pectinsäure der Fall ist. Außerdem werden die Alkalien durch Salzsäure in Chloride überführt, welche nach Marschall (»Z. f. R.«, XX., 349) nicht melassenbildend sind. In dem Brüdenwasser der so behandelten Säfte können zahlreiche flüchtige organische Säuren nachgewiesen werden — dadurch wird selbstverständlich Spodium sehr geschont.

Besser zu dieser Vorreinigung eignet sich nach Dr. Scheibler und Walkhoff die Phosphorsäure, namentlich aber bei Verarbeitung nicht zuckerreicher Rüben.

Zur Beurtheilung der Wirkung des Spodiums auf Dicksäfte seien hier einige Versuche verzeichnet.

Neues Spodium wirkte auf einen Dicksaft, dessen Dichte 20·75° Bé. war, folgend; die Proben wurden nach 3½ Stunden genommen (»Z. f. R.«, 1878 August).

Der Dicksaft hatte:

	vor der Filtration	nach der Filtration
Dichte	20·75	19·00° Bé.
Alkalinität im Liter auf Ca O berechnet	0·660	0·60%

Hktl. enthielt Ko.:

	vor der Filtration	nach der Filtration
Zucker	38·102	34·955
Glucose	0·060	0·050
Asche	2·106	1·881
organische Substanzen	2·992	1·996
Wasser	73·540	76·318
Reinheits-Quotient	88·07	89·90
Salz-Quotient	18·09	18·59

Bei wiederbelebtem Spodium nach Schreiber's Methode:

	vor der Filtration	nach der Filtration
Dichte	20·62° Bé.	18·35° Bé.
Alkalinität im Liter als CaO berechnet	0·660	0·500

1 Hktl. enthielt:

Zucker	38·102	33·380
Glucose	0·060	0·050
Asche	2·088	1·809
organische Substanzen	2·740	2·079
Wasser	73·710	77·363
Reinheits-Quotient	88·62	89·65
Salz-Quotient	18·14	18·45

Dr. Bodenbender führt die Resultate der Reinigung der Säfte im Durchschnitte, und zwar durch sechs Campagnen; wir citiren hier nur seine Angabe aus der Campagne 1871—1872, wo über 20 Percent Spodium filtrirt wurden und dasselbe nach der Methode Eisfeldt-Thumb regenerirt ward.

Die Art der Saftgewinnung, Regeneration der Knochenkohle	a	b	c		d	e	Anmerkung
	im Rübensaft. a. 100 Thl. Nichtzucker	100 Theile Füllm. Thl.	auf 100 Theile Füllmasse: Asche als schwefelsaure	auf 100 Theile Füllmasse: org. Subst.	aus 100 Th. Füllm. erzeugt. Thl. Zucker	b. jeden 100 Th. Zucker erzeugt Th.	
Diffusion 1871—72 Eißfeldt-Thumb	20·12	84·0	5.70	6.80	69·8	83:1	I. Prod. 96·7% II. „ 92·7% III. „ 90·0% Zucker

VI.

Die Wirkungsweise des Spodiums auf verschiedene Stoffe im Speciellen.

a) Ueber die Absorption des Wassers und des Wasserdampfes.

Zum Wasser hat das Spodium eine große Verwandtschaft und es absorbirt bei normalen Umständen an 10 Percent Wasser, doch es kann auch in feuchter Luft bis 15 Percent Feuchte aufnehmen (Walz »Z. f. R.«, 1873, 767), ja, Gundermann fand in einer Knochenkohlensorte bis 21 Percent Wasser.

Marx studirte die Absorption des Wassers und gelangte dabei zu folgenden Resultaten:

Er nahm zwei Sorten Spodium — das eine war neu, noch nicht gebraucht (I), das andere war schon in der Zuckerfabrik in Verwendung gestanden (II) — und fand bei demselben einen Gewichtszuwachs:

		I	II
nach	5 Minuten	0·125%	0·299%
»	10 »	0·210 »	0·419 »
»	15 »	0·315 »	0·605 »
»	30 »	0·473 »	0·884 »
»	60 »	0·753 »	1·187 »
»	90 »	0·920 »	1·326 »

Stohmann schreibt, daß der Wasserdampf unter Umständen so energisch absorbirt werden kann, daß durch die dabei stattfindende Wärme-Entbindung die Knochenkohle weißgebrannt werden kann.

In Folge dessen enthält auch die neue Knochenkohle immer etwas Feuchte, die der Kaufende als Spodium bezahlen muß, doch besteht dabei eine Norm, nach welcher die neue Knochenkohle nie über 7 Percent Feuchte enthalten darf — was darüber ist, wird dem Kaufenden vergütet.

b) Absorption von Zucker.

Lange Zeit war die Frage, ob Spodium Zucker absorbire, unerledigt geblieben, und in neuester Zeit sind Ansichten veröffentlicht worden, welche die Absorption des Zuckers durch Spodium als eine irrige Auffassung bezeichneten.

J. Walkhoff (Otto »Landw. Gew. Bl.«, 6. Aufl. Bd. II, 445) schrieb noch gegen die Möglichkeit der Zucker-Absorption, doch wurde ihm von Dr. Scheibler das Gegentheil bewiesen.

Casamajore schrieb Aehnliches wie J. Walkhoff, doch hat er seine Behauptung in neuester Zeit widerrufen.

Walberg unternahm einige gründlichere Untersuchungen, um diese interessante Frage zu studiren (»Z. f. R.«, 1874, 861). Er ließ verschiedene Mengen frisch

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

geglühter Knochenkohle auf eine Zuckerlösung einwirken. 100 Kubikcentimeter dieser Lösung enthielten 17·1 Gramm Rohrzucker. Die Einwirkungsdauer war 18—20 Stunden.

10	Gramm	Spodium	absorbirten	1·37	Gramm	Zucker
20	»	»	»	3·80	»	»
25	»	»	»	4·41	»	»
33·3	»	»	»	5·33	»	»
50·0	»	»	»	7·92	»	»
100·0	»	»	»	14·62	»	»

In neuester Zeit hat Richard Dux (»De. Z.«, 1880, 44) ähnliche Untersuchungen unternommen und die Absorption des Zuckers durch Spodium bewiesen.

Je verdünnter die angewendete Zuckerlösung ist und je mehr Spodium zur Filtration dieser Lösung verwendet wird, desto größer ist die Absorption.

Auch die Zeitdauer übt auf die Zucker-Absorption einen Einfluß aus, in dem bis zu einem gewissen Zeitpunkte Zucker sehr stark absorbirt wird, während er dann wieder in Lösung geht, so daß bei manchen Untersuchungen die Knochenkohle in 6 Stunden mehr Zucker enthielt als bei einer anderen in 18 Stunden.

Nach Dux hat die Temperatur keinen Einfluß auf die Absorption des Zuckers, doch kann hier der Fall sein, daß bei einer höheren Temperatur das Spodium aus einer Lösung doch mehr Zucker absorbirt, welchen es jedoch wieder beim Abkühlen an die Lösung überläßt (etwa analog der Absorption des Farbstoffes nach Anthon).

Ventzke schreibt im »D. J.«, 129, 144 folgendes:

Wenn man eine staubfreie Knochenkohle in einem vor Abkühlung geschützten Gefäße mit heißem Wasser auswäscht und dann darüber eine Rohrzuckerlösung von der Dichte = 1·3 laufen läßt, wird das Wasser aus dem Spodium mit

Leichtigkeit ausgedrückt, und wenn die Temperatur jener Lösung = 85–95° C. ist, wird in Folge der energischen Zucker-Absorption Wärme frei, welche so hoch ist, daß der Zucker in den Spodiumporen karamelisirt — dabei entwickeln sich verschiedene Gase, und zwar in solcher Menge, daß eine Explosion erfolgen kann. Daß jedoch in der Praxis etwas Aehnliches je beobachtet würde, ist nicht bekannt, und selbst Stohmann zweifelt an der Wahrscheinlichkeit dieser hier angeführten Behauptung.

Die Gegenwart des Zuckers verringert theilweise — jedoch in sehr geringem Maße — die Absorptionskraft des Spodiums für andere Stoffe (Walberg »Z. f. R.« 1874, 855).

Vivien ließ über zwei Filter, von denen einer mit neuer, der andere mit wiederbelebter Knochenkohle gefüllt war, einen Syrup laufen und entnahm immer nach $3^1/_2$ Stunden Proben, die er untersuchte; er bemerkte hierbei eine auffallend starke Zucker-Absorption, und es dauerte lange, ehe die Knochenkohle völlig mit Zucker gesättigt ward. Bei allen Arbeiten über diesen Gegenstand sind Alle der übereinstimmenden Ansicht, daß der einmal absorbirte Zucker bis zu einem gewissen Maße vom Spodium sehr energisch zurückgehalten wird und daß zu seinem Auswaschen große Mengen heißen Wassers verbraucht werden müssen, wobei eher alle anderen hier sich befindlichen Stoffe in Lösung gehen.

c) Ueber die Absorption von Kalk.

Schatten studirte zuerst die Absorption des Kalkes durch die Knochenkohle und fand, daß er bei höherer Temperatur energischer aufgenommen wird.

Anthon (»D. J.«, 160, 304), Werneking (»D. J.«, 203, 60), Meyer (»Z. f. R.«, 1873, 853) und theilweise Jičinský behaupten, daß Kalk in Folge der im Spodium enthaltenen Kohlensäure absorbirt wird.

Dr. Stammer (»Z. f. R.«, 1862, 759), und Dr. Scheibler (»Z. f. R.«, 1872, 101) haben diese Ansichten völlig widerlegt.

In welcher Form der Kalk absorbirt wird, darüber schrieb Dr. Scheibler, Dr. Stammer, Diviš, Jičinský.

Bei Gegenwart von Kalk soll der Farbstoff nach Anthon schwächer absorbirt werden, was aber Dr. Stammer widerlegte.

d) Die Absorption der fixen Alkalien und ihrer Verbindungen.

Walberg (»Z. f. R.«, 1874, 855) stellt folgende Reihe alkalischer Salze auf, die vom Spodium (aufsteigend stark) absorbirt werden: Natriumchlorid, Kaliumchlorid, salpetersaures Kali, schwefelsaures Kali, citronensaures Natron, salpetersaures Natron, oxalsaures Kali, citronensaures Kali, schwefelsaures Natron, kohlensaures Kali, phosphorsaures Kali, kohlensaures Natron, phosphorsaures Natron.

Für einpercentige Alkali-Lösungen und Anwendung von 25 Percent Knochenkohle (von Gewicht) wurde folgende Absorption gefunden:

K als:	Percent
KOH	13·5 bei 60° C.
KOH	16·6 bei 15° C.
KOH	16·5

K als:	Percent	
KOH	20·0	bei 50% Spodium
CO_3K_2	25·0	
CO_3K_2	23·6	schlechtes Spodium
CO_3K_2	37·0	50% Spodium
CO_3K_2	23·4	
KCl	31·4	
KCl	43·2	
NO_3K	6·5	
CiK_3	12·2	
SO_4K_2	22·4	

Na als:	Percent	
CO_3Na_2	24·0	
CO_3Na_2	18·3	bei 60° C.
$NaCl$	1·0	
PO_4Na_3	32·3	
PO_4Na_3	28·0	
NO_3Na	5	
SO_4Na_2	20·4	

Mg als:		
SO_4Mg	49·0	

Dr. Schwarz (»D. J.«, 316, 159) behauptet, daß die Alkalien nicht absorbirt werden.

Dr. Weiler (»Z. f. R.«, 9, 113, Perrier-Possoz Seite 17) schreibt, daß die Knochenkohle nur sehr wenig Alkalisalze absorbire, die jedoch bei dem Absüßen wieder in Lösung übergehen.

Barbet führt an, daß Kalisalze im Allgemeinen schwächer absorbirt werden, als correspondirende Natronsalze — bei der Dünnsaft-Filtration fand Barbet, daß der Effect auf die Kalisalze hier gleich Null sei.

Bei alkalinischen Säften (wo die Alkalinität meist vom Kali herrührt) kann man jedoch in der Praxis eine verhältnißmäßig starke Absorption beobachten, und Dr. Stammer (»D. J.«, CLX, 378) meint, daß 13—30 Percent der im Safte enthaltenen Salze vom Spodium absorbirt werden.

Stohmann verdanken wir die folgenden Tabellen. Das Spodium hatte Alkalisalze absorbirt.

Kalisalze.

	KOH	CO_3K_2	KCl	K_3PO_4	K_3Ci	KNO_3	K_2SO_4
ist	1	1·23	1·33	1·55	1·82	1·80	1·55
aus 100 Th. absorbirt; 25 Th. Spod. bleiben also auf	16%	23%	2%	32%	12%	6%	22%
100 Theile Saft. und in 100 Theile	0·84	0·95	1·31	1·05	1·60	1·70	1·21
Füllmasse	6·22	7·60	10·48	8·40	12·80	13·60	9·68

Natronsalze.

	NaOH	CO_3Na_2	NaCl	Na_3PO_4	Na_3Ci	$NaNO_3$	Na_2SO_4
ist	1	1·71	1·89	5·77	2·77	2·74	5·20
aus 100 Th. absorbirt; 25 Th. Spod. bleiben also auf	—	18%	1%	30%	2·77%	5%	20%
100 Theile Saft. und in 100 Theile	—	1·41	1·87	4·06	2·77	2·6	4·1
Füllmasse	—	11·28	14·96	32·48	2·77	20·8	32·8

Bei der Absorption der phosphorsauren und schwefelsauren Alkalien und des kohlensauren Kalkes aus dem Spodium kann eine gegenseitige Zersetzung beobachtet werden, wodurch neue Verbindungen entstehen, die in der Lösung nachweisbar sind.

Die doppeltkohlensauren Alkalien werden stärker absorbirt, als einfache Salze. Am wenigsten werden salpetersaure Alkalien und deren Chloride absorbirt.

Auch Vivien hat eine sehr schwache Kali-Absorption beobachtet.

e) Die Wirkung des Spodiums auf das Ammoniak und die Ammoniumsalze

haben in neuester Zeit Birnbaum und Bomasch (»D. J.«, 1875) studirt. Gasförmiges Ammoniak kann die Knochenkohle große Quantitäten aufnehmen, während aus der Lösung nur sehr wenig Ammoniak absorbirt wird. Die Ammoniumsalze werden in Form von Lösungen nur schwach absorbirt und findet dabei eine Zersetzung statt, und zwar bei den Salzen mit einer mehrwerthigen Säure tritt diese Zersetzung in größerem Maße auf, als bei jenen mit einwerthiger Säure.

Aus dem schwefelsauren Ammonium $SO_4(NH_4)_2$ wird SO_4NH_4H und NH_3 gebildet, während beim essigsauren Ammonium diese Zersetzung kaum nachweisbar ist.

Wenn sehr leicht lösliche Salze entstehen, werden selbe vom Spodium nicht absorbirt, während bei den weniger löslichen (weinsaures Kali und Natron) oder aber den gänzlich unlöslichen Salzen ($PO_4NH_3Na_2$) mehr Säure als Ammoniak absorbirt wird.

Die Temperatur-Erhöhung unterstützt die Absorption der Ammoniumsalze. Stohmann, Anthon u. A. schreiben, daß bei Gegenwart von Ammoniak im Safte die Absorptionskraft des Spodiums gegen Farbstoffe abgeschwächt wird.

f) Ueber die Absorption verschiedener Salze durch Spodium.

Dieser Theil der Untersuchungen auf dem Gebiete der Knochenkohlewirkung ist am meisten studirt worden. Hierin arbeiteten: Dr. Weiler (»Z. f. R.«, 9, 113), Walkhoff (»Z. f. R.« II, 301), Cunze, Reichardt (»Z. f. R.«, 19, 772), H. Bodenbender (»Z. f. R.«, 20, 22), Walberg (»Z. f. R.«, 24, 855), Anthon (»D. J.«, 1874, 212, 159), Weppen, Chevallier, Avril u. A. m.

Graham studirte zuerst den Einfluß des Spodiums auf die Lösung der Salze schwerer Metalle und fand, daß bei dieser Absorption eine Dissociation dieser Salze stattfindet, wobei die Oxyde der Metalle an Spodium niedergeschlagen werden.

Chevallier fand, daß Spodium das essigsaure Bleioxyd sehr stark absorbire und ebenso auch das salpetersaure Bleioxyd; bei höherer Temperatur geht diese Absorption rascher vor sich.

Weppen (Ann. d. Ch. Ph., 55, 241, 59, 354) ließ das Spodium auf verschiedene Salzlösungen einwirken und beobachtete eine Absorption bei schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Chromoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, salpetersaurem Nickeloxyd, salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Kobaltoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxyd, essigsaurem Bleioxyd, Brechweinstein, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und bei essigsaurem Eisenoxyd.

Die Wirkung der Knochenkohle auf diese Stoffe kann dreierlei sein:

1. Das Salz kann vom Spodium unverändert aufgenommen werden;

2. es kann das Oxyd des correspondirenden Metalls auf das Spodium niedergeschlagen werden;

3. endlich kann dieses Oxyd unter dem Einflusse der Knochenkohle bis auf das Metall reducirt werden.

Im Allgemeinen werden Salze mit alkalischer Base weniger vom Spodium aufgenommen, als jene mit erdiger Base, aus denen namentlich die Kalksalze sehr stark vom Spodium absorbirt werden.

Cunze und Reichardt fanden:

	Der Inhalt der ursprünglichen Lösung	absorbirt v. 100 Gr. Spodium	
		Gramm	% in Lösung enthaltenen Salzes.
Calciumchlorid	0·911	0·236	25·9
Natriumchlorid	0·905	0·141	15·5
Jantarsaures Kalkoxyd .	0·730	0·578	79·1
Jantarsaures Natron . .	1·042	0·329	31·5
Citronensaures Kalkoxyd .	0·124	0·124	100·0
Citronensaures Natron .	2·122	0·740	34·9
Arabinsaures Kalkoxyd .	0·296 (Ca O)	0·090	30·4
Arabinsaures Natron . .	0·306 (Na_2 O)	0·047	15·3

Bei den Salzen des Baryums wurde bemerkt, daß diese Salze bei der Absorption zerlegt werden, Ba O wird absorbirt und Ca O aus dem Spodium tritt an seine Stelle. — Aehnliches wurde auch bei den Magnesiasalzen constatirt.

Die Wirkung der Knochenkohle auf Mischungen von Calciumchlorid und organischsauren Natronsalzen geschieht in der Weise, daß sich diese Salze gegenseitig zerlegen — es wird organischsaures Kalk- oder Barytsalz und dann Natriumchlorid gebildet, welche in Lösung bleiben. Aehnliches zeigt sich bei einer Mischung von Baryumchlorid und jantarsaurem Kalkoxyd, während das arabinsaure Salz und Magnesiumchlorid nur eine unbedeutende Zersetzung aufweisen.

Aehnliches bewies auch Ferd. Avril mit seinen Untersuchungen, Bodenbender (»Z. f. R.«, 1870, 22) unternahm viele Untersuchungen in dieser Richtung und prüfte auch die Wirkungsweise der Knochenkohle auf Lösungen verschiedener Concentration, dann bei Gegenwart von Zucker.

Am schwächsten wurde Kaliumchlorid, am stärksten phosphorsaures Natron aus den alkalischen Salzen absorbirt.

Weiter wurde constatirt, daß aus concentrirten Lösungen gleiche Mengen Spodium absolut mehr absorbiren, als aus verdünnten, doch werden die verdünnten Lösungen relativ stärker erschöpft. (Aehnliches sagt auch Barbet.)

Die Gegenwart von Zucker schwächt aber sehr wenig die Absorptionskraft des Spodiums.

Von der am schwächsten absorbirten Salzlösung angefangen, nimmt das Spodium die Salze in folgender Reihe auf:

Chloride, salpetersaure Salze, essigsaure Salze, schwefelsaure Salze, kohlensaure und phosphorsaure Salze. — Die Natronsalze werden stärker absorbirt als die Kalisalze und bei der Absorption der kohlensauren, oxalsauren und citronensauren Salze werden diese als solche sehr schwach absorbirt und dabei auch eine Partie zersetzt, wobei immer etwas Phosphorsäure aus dem Spodium in Lösung geht.

g) Ueber die Absorption der Farbstoffe.

Zur Vollständigkeit führen wir hier neben den in anderen Abtheilungen dieses Werkes angeführten Untersuchungen auf diesem Gebiete auch diejenigen von K. Vierordt (»De. Z.«, 1874) an. Er prüfte die Wirkung des Kohlenstaubes auf den Farbstoff der Melasse.

Nr.	Die benützte Melasse			Das benützte Spodium in Gramm	Das Verhältniß des Spod. zu d. Farbstoff	Der Inhalt an Farbst. im Filtrate	
	Verdünnung	enthält Farbstoff	Volumen Kbcm.			Beobachtet	Berechnet
1	1/4	4·7476	10	1/4	1 : 190	2·811	2·741
2	1/2	9·495	10	2	1 : 47	1·355	1·370
3	1/4	4·7476	40	2	1 : 94	1·299	1·370
4	1/8	2·3738	80	2	1 : 94	0·602	0·685
5	1/16	1·1869	160	2	1 : 94	0·335	0·343
6	1/4	4·7476	10	3	1 : 15·8	0·2218	0·2284
7	1/4	4·7476	5	2	1 : 11·8	0·182	0·1713
8	1/8	2·3738	10	2	1 : 11·8	0·0853	0·0856
9	1/32	0·5934	10	1/4	1 : 24	0·0422	0·0428
10	1/16	1·869	10	2	1 : 6	farblos	—

h) Ueber die Wirkung der Knochenkohle auf die Rübensäfte.

Von Dr. Stammer stammt folgende Tabelle:

Der untersuchte Saft	Dünnsaft	Dicksaft	Klairsmelis	Syrup II. Prod.
	Percent	Per. ent	Percent	Percent
Die Saftdichte vor der Filtration	11·4	55·5	62	58
Der absolute Inhalt vor der Filtration	9·45	49·8	58·75	43·3
Der wirkliche Inhalt an Zucker vor der Filtration	87·1	92·3	97·31	77·11
Der relative Inhalt an Zucker vor der Filtration	92·5	93·3	97·53	79·01
Der Zuwachs des relativen Inhalts an Zucker vor der Filtration .	5·4	1	0·22	2·10
Der Zuwachs des relativen Inhalts an Zucker, gefunden durch Polar.	6·8	1·2	1·6	0·90
Der Salzinhalt vor der Filtration auf 100 Zucker	5.08	4·55	2·96	14·72
Vom Spodium absorbirt Salzmenge { auf 100 Zucker .	0·87	0·99	0·90	1·95
{ auf 100 Salze .	17·10	21·5	30·4	13·0
Entfärbung in Percent auf die ursprüngliche Farbe	90·5	56·5	77·6	44·7

Stohmann schreibt über die Wirkung der Knochenkohle auf den Saft folgendes: Sehr belehrend ist ein Versuch mit dem Rübensafte, also mit einer Flüssigkeit, in welcher Zucker, gummiartige, schleimige und andere organische Substanzen, dann Kalk, Alkalisalze u. a. gelöst enthalten sind. Als erstes Filtrations-Product erscheint das Wasser, und zwar in größerer Menge, als zum Waschen des Spodiums im Filter gebraucht wurde, folglich wirkte also das Spodium auf alle oben bezeichneten Stoffe absorbirend ein; dann folgt Wasser mit entschieden salzigem Beigeschmack, weiter kann man einen schwachen süßen Beigeschmack wahrnehmen, welcher je weiter, desto mehr hervortritt, bis er endlich völlig den Salzgeschmack deckt.

Die süße Flüssigkeit zeigt im Anfange eine schwache Alkalinität, welche später stärker auftritt — ein Zeichen, daß die Absorptionskraft für die, die Alkalinität anzeigenden Stoffe sich vermindert. Nach einer gewissen Zeit tritt eine schwache, später eine stärkere Färbung des Filtrats auf und endlich kommt der Saft aus dem Filter ebenso gefärbt, wie er vor der Filtration gewesen war.

Es folgen also einander: die Salze, Zucker, Kalk, Farbstoff, für welche die Absorptionskraft der Knochenkohle erschöpft wird. Im Allgemeinen ist die Absorptionskraft für Farbstoffe stärker, als jene für Salze.

VII.

Die Form und die Temperatur, bei welcher das Spodium am besten wirkt.

Auf die Wirkung des Spodiums haben Einfluß:

1. Die Größe des Spodiumkornes;

2. die Temperatur der über die Knochenkohle geführten Flüssigkeit;

3. die Schnelligkeit, mit welcher die Flüssigkeit das Spodium passirt;

4. die Concentration dieser Flüssigkeit.

Im Anfange der Anwendung des Spodiums wurde dieses unbewußt in der am besten wirkenden Form angewendet — d. i. in Staubform, denn es wurde seit der Zeit von berühmten Männern thatsächlich bewiesen, daß die Wirkung des Spodiums auf die Säfte im umgekehrten Verhältnisse zu der Größe des Kornes steht; das gleiche Gewicht Knochenkohlenpulver auf einen und denselben Saft wirkt viel energischer, als das gleiche Gewicht des Spodiumkornes. Dies hängt sichtlich mit der physikalischen Eigenschaft des Spodiums zusammen, und zwar mit der Capillarität; außerdem wird die Attractionsfläche vergrößert und die Membrane, als welche das Spodium fungirt, wird dadurch schwächer, und darum werden die osmotischen Erscheinungen rascher. Die Capillarität der Röhrchen im Spodium macht es, daß der Saft nicht bis in das Innere desselben dringen kann und deshalb der innere Theil des Kornes unausgenützt bleibt; wenn man also die Capillarröhrchen kürzer macht, und zwar

um den Theil, in welchen der Saft nicht eindringen konnte, so muß naturgemäß der Saft bis in den oberen Theil der Röhrchen dringen, und um dieses plus ist dann der reinigende Effect größer. Es ist also klar, daß der Ausspruch: »die Größe der Poren und die Weite der Kanälchen beim Spodium haben einen großen Einfluß auf dessen Wirkungsweise,« hier seine Begründung und Bestätigung findet.

Barbet führt an, daß die Wirkung des Spodiums im ungekehrten Verhältnisse zu seinem specifischen Gewichte stehe, so daß z. B. 1 Hektoliter einer Spodiumsorte, die 60 Kilogr. wiegt, annähernd ebenso wirke, wie 1 Hektoliter einer anderen Sorte, deren Gewicht 135 Kilogr. sei.

Die inneren Theile des Spodiumkornes werden bei der Zerkleinerung aufgedeckt und bilden dann die Oberfläche der hier entstandenen Fragmente, womit das Gesetz der Flächenvergrößerung klar ausgesprochen ist.

Wir finden hier auch die Erklärung, warum das wiederbelebte Spodium schwächer wirkt als das neue; die Poren werden nämlich durch die Ablagerungen fremder Stoffe, die dann nicht vollkommen entfernt werden, dünner, schwächer, und dann sind die Wandungen eben durch jene Stoffschichte homogen gemacht worden, weswegen sie unwirksam sind — ihre Anziehungskraft wurde abgeschwächt. Das neue Spodium hat z. B. eine Absorptionskraft gleich 100, das regenerirte blos 78 bis 20.

Doch läßt sich der Knochenkohlenstaub sehr schwer regeneriren und wissen wir, daß bei seiner ersten Anwendung, wo man noch nicht die Filter von Dumont kannte, das einmal benützte Spodium nicht mehr zum Gebrauche in der Zucker-Fabrikation diente, sondern als solches ausgeführt wurde; jedenfalls konnte sich die quantitative Anwendung

auch nicht mit der heute üblichen messen und war also auch der Reinigungs-Effect dem entsprechend.

Noch heute wird das Spodiumpulver in den Fabriken zu den Verlusten gerechnet und man findet es in den Bassins unter der Waschmaschine, also schon regenerirt von wo es aus der Fabrik geschafft wird und zur Fabrikation der Superphosphate dient. Dieses Pulver hat einen viermal so großen Reinigungs-Effect wie das Spodiumkorn, denn nach Stohmann wirken 5 Percent Staub ebenso wie 20 Percent Korn. Es würde sich also diese Form des Spodiums sehr zur Reinigung der Säfte eignen, indem dadurch:

1. die Menge des angewendeten Spodiums vermindert würde, ohne daß dabei der Effect abgeschwächt wird, das Capital, welches im Spodium liegt, wäre also dadurch verringert und ebenso würden die Auslagen für die Filtration verkleinert;

2. die Menge der Absüßwasser, die die Achillesferse der Filtration bilden, müßte sich als Folge sehr reduciren.

Dem entgegen steht jedoch die Frage: »Auf welche Art und Weise würde die Wiederbelebung dieses staubförmigen Spodiums zu betreiben sein?« In der Praxis findet man die Form von Spodium in Frankreich angewendet, wo sie von Leplay und Cuisinier anempfohlen wurde, welche den Saft mit diesem Spodium einkochen. Neuester Zeit will Barbet diesen Staub von Neuem immer theilweise bei der Filtration ausgenützt wissen. Es wäre sehr angezeigt, bei dem heutigen Stande der Fabrikation dieses Pulver wenigstens zur Aufbesserung der Absüßwasser anzuwenden, und dann erst, wo es sich noch mit Salzen gesättigt hat, zur Düngerbereitung auszuführen.

Bei gleichen Umständen entfärben 100 Theile Spodium

fein zerrieben	170	Volumen Indigolösung,
Griesform	150	» »
Erbsenform	130	» »
Kaffeebohnengröße . . .	110	» »

(Stohmann.)

Dr. Reinecke (»Z. f. R.« 1878, November) ließ auf 50 Gramm Spodium verschiedener Größe 300 Gramm Ulminlösung einwirken.

Größe des Kornes Millimeter	die Entfärbung in Percenten
7	46
6	50
5	52
4	58
3	60
2	68
1	80

Aus diesen Untersuchungen geht klar hervor, daß die Entfärbungskraft der Knochenkohle im umgekehrten Verhältnisse mit dessen specifischem Gewichte stehe.

Einen nicht minder wichtigen Einfluß hat die Temperatur auf den Proceß der Filtration, und im Allgemeinen kann man sagen, daß je höher die Temperatur der filtrirten Flüssigkeit sei, desto mehr wird sie gereinigt. Doch darf die Temperatur hier gewisse Grenzen nicht übersteigen, um auf die im Safte enthaltenen Stoffe nicht schädlich einzuwirken. Dies hängt sichtlich mit der molekularen Erscheinung »Wärme« zusammen, denn je höher die Temperatur, desto rascher, lebhafter werden die Vibrationen, und da der Reinigungsproceß ein molekularer ist, muß auch dadurch dieser unterstützt werden. In der Praxis wird angenommen,

daß der aus dem Filter tretende Saft niemals eine Temperatur unter 60 Grad R. haben soll.

Novak verfiel auf den Gedanken, die Uebersteigrohre der Filter in Colorisatoren umzuwandeln, wodurch jedenfalls die Temperatur des Saftes beliebig hoch gehalten werden könnte; doch ist diese Einrichtung mitunter sehr kostspielig und würden Dampfschlangen, die man unter dem Siebe der Filter situirte, eben solchen Effect thun.

Anthon hat beobachtet, daß der in der Hitze absorbirte Farbstoff bei Erniedrigung der Temperatur wieder ausgelaugt wird; es ist etwa analog mit der Erscheinung bei dem Absüßen des Filters, wo Farbstoffe in den ersten Partien am stärksten enthalten sind, weil dort, wo zur Absüßung kaltes Wasser genommen wird, gleich im Momente des Wasserzutrittes der ganze Filter-Inhalt kälter wird.

Der Effect bei der Dünnsaft-Filtration ist verhältnißmäßig bei der heute üblichen unvollkommenen Einrichtung sehr groß, wo also eine große Masse Saft mit ungewöhnlicher Schnelligkeit die Spodiumschichten passirt. Man könnte glauben, daß, wenn man blos den Dicksaft filtriren würde (in welchem also die Summe aller Salze enthalten ist), und zwar über die ganze gebräuchliche Menge Spodium, so daß der Saft ungewöhnlich langsam durch die Filter geleitet würde, hier der Filtrations-Effect der größte sein müßte; doch die Erfahrung hat gerade das Gegentheil gelehrt. Die Bewegung hängt sichtlich mit den molekularen, bei der Filtration auftretenden Processen zusammen, und je intensiver jene, desto lebhafter sind diese. Darum, wenn man den Saft überhaupt über ein Filter statt einmal langsam, zwei-, dreimal in derselben Zeit führen würde, müßte hier der Effect der Filtration der größte sein und würde solcher Art das Spodium am stärksten ausgenützt. Es ist hier eine Analogie mit dem

Abſüßen des Spodiums; je raſcher das Waſſer durch die Knochenkohle dringt, wo alſo immer und immer das Waſſer mit neuen Schichten Spodium in Berührung kommt, und folglich die größte Salzgehalt-Differenz obwaltet, deſto früher iſt die Abſüßung vollendet, jedenfalls aber mit proportionell größerem Waſſerverbrauche.

Bei der Filtration der Säfte iſt es ähnlich: Wenn wir uns die Knochenkohle im Filter in einzelnen Schichten eingetheilt denken und laſſen nun den Saft darauf, und zwar zuerſt z. B. langſam, ſo treten alle jene Erſcheinungen, die man im Ganzen die Abſorptionskraft nennt, mit der größtmöglichen Lebhaftigkeit auf, denn die Differenz zwiſchen dem Salzgehalte des Saftes und jenem des Spodiums iſt hier am größten. Später, wo ſich beide Gehalte der Ausgleichung nähern, finden jene Proceſſe ſchon langſamer ſtatt, während, wenn gleich darauf wieder eine neue urſprüngliche Saftpartie nachfolgt, die Abſorptions-Erſcheinung wieder mit erneuerter Kraft auftritt. Es iſt hier das Geſetz ausgeſprochen von der Erhaltung der größten Differenz zwiſchen dem Salzgehalte des Saftes und der Abſorptions-Erſcheinung des Spodiums, welches nur durch raſches Wechſeln der Saftſchichten mit Spodiumſchichten, alſo raſches, lebhaftes Durchſtrömen erzielt werden kann.

Etwas Aehnliches erzielt man durch Aufſtellung von langen, aber engeren Filtern, wo die Saftſchichten ſchon von ſich ſelbſt immer und immer mit anderen Spodiumſchichten in Berührung kommen.

Krauſchitz empfiehlt in ſeiner an Novak gerichteten Antwort im Gegentheile ein ſehr langſames Durchfließen des Saftes durch die Filter zur Erzielung der beſten Reſultate (»Oe. Z.« 1878, October). Auch die Errichtung der engen Filter wurde in der Sitzung der Zuckerfabrikanten

für Halle und Umgegend, Sitzung 3. April 1879, »Z. f. R.«, nicht anempfohlen.

Je höher der Druck, unter welchem der im Filter enthaltene Saft sich befindet, also je höher die Saftreservoirs oberhalb der Filter situirt sind, desto größer ist die Ausnützung des Spodiums, indem dadurch die Capillarität der Kanälchen wenigstens theilweise überhoben wird. Dabei haben wir noch den Vortheil, daß die Temperatur des Saftes auf beliebiger Höhe erhalten werden kann, während die zu demselben Zwecke anempfohlene Luftleere nur eine gewisse (der Luftleere entsprechende) Temperatur zuläßt.

Die Concentration des Saftes spielt hier eine bedeutende Rolle. Schon die Erfahrung lehrte, daß die Filtration des Dünnsaftes allein sehr gute Resultate liefert, und es läßt sich dies wieder nur auf den Zustand der Moleküle der im Safte enthaltenen Stoffe zurückführen; die Bewegung der Moleküle ist hier viel freier, unbehinderter, als im Dicksafte, und befinden sich dieselben in einem leicht beizukommenden Zustande, sie bieten, einfach gesagt, die größte Berührungsfläche.

Dünnsaft-Filtration wurde anempfohlen von Hodek, Novak, C. Vögel.

Es ist überhaupt rathsam, mit der Concentrirung des Dicksaftes nicht weit zu gehen.

Was die Mittelsaft-Filtration in Luftleere (Krauschitz) anbelangt, spricht sich C. Vögel ganz richtig und übereinstimmend aus:

1. Es entsteht hier ein größerer Zuckerverlust, welcher Zucker in dem Mittelfilter nach dessen Absüßen zurückbleibt;

2. es wird die Menge der zum Verdampfen bestimmten Absüßwasser vermehrt;

3. der Spodiumverbrauch ist größer;

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

4. die Luftleere in den Robert'ſchen Verdampf-Apparaten wird dadurch verringert und folglich iſt der Brennmaterialien-Verbrauch größer.

VIII.

Die Abſüßwaſſer.

Im Spodium, welches ſchon den praktiſchen Anſprüchen nicht entſpricht, d. h. welches alſo nicht mehr wirkt und folglich mit fremden Stoffen aus dem über ihn gegangenen Safte geſättigt iſt, iſt der Zucker in zweifacher Art zurückgehalten:

1. in Form von urſprünglichem Saft;
2. vom Spodium direct abſorbirt.

Dieſer hier enthaltene Zucker muß, um Verluſten bei der Fabrikation vorzubeugen, wieder gewonnen werden, und zu dieſem Zwecke läßt man Waſſer über ein ſolches Spodium laufen, das den hier vorhandenen Zucker bis zu einer gewiſſen Grenze auslaugt. Doch neben dem Zucker befinden ſich bekanntlich alle anderen abſorbirten Stoffe in meiſt löslichem Zuſtande und dieſe werden alſo zugleich mit Zucker auch ausgelaugt und in Form von Abſüßwaſſern wieder in Umlauf geſetzt. Das Auslaugen baſirt wieder auf der Attractionskraft des Waſſers; das geſättigte Spodium hat zum größten Theile ſeine Attractionskraft für fremde Stoffe verloren — läßt man nun in dieſem Momente Waſſer zu, ſo muß dieſes auf Grund der phyſikaliſchen Molekulargeſetze die Moleküle der abſorbirten Stoffe attrahiren — es entſteht eine Strömung vom Spodium zum Waſſer — dieſes

wird an fremden Stoffen reich, in Folge dessen muß das Spodium an dieselben ärmer sein. Zu allen Körpern hat das Wasser nicht die gleiche Attractionskraft und kann im Allgemeinen gelten, daß die am schwierigsten absorbirten Stoffe leicht wieder in das Absüßwasser übergehen, und umgekehrt. Hier wiederholen sich wieder jene Erscheinungen, die man bei der Absorption hervorhob — hier spielen auch die dort verzeichneten Umstände eine nicht unbedeutende Rolle; es beeinflußt die Temperatur diesen Proceß und auch die Schnelligkeit des Wasserdurchströmens entscheidet über die Länge der Zeit, in welcher ein Spodiumfilter zur Genüge ausgelaugt ist.

Wir können wieder eine Reihe der ausgelaugten Stoffe aufstellen, in welcher von dem am leichtesten auslaugbaren angefangen wird und würde das erste Glied die Alkalien sein, das letzte dann der Kalk, obwohl dieser Stoff im Absüßwasser in großer Menge enthalten ist, was jedoch darauf zurückzuführen ist, indem das Spodium die größte Menge dieses Stoffes absorbirt enthält.

Es ist also das Absüßen des Filters eigentlich das erste Stadium der Wiederbelebung desselben, denn in der That, es existirt eine Regenerirungs-Methode, welche blos auf dem Principe des Waschens basirt.

Der Zweck des auf das Filter gelassenen Wassers ist in erster Reihe den im Filter enthaltenen Saft überzudrücken, und erst wenn dieses geschehen — wenn also das ganze Filter mit Wasser gefüllt ist — fängt der Auslaugungs-Proceß an.

Dem ist aber niemals so, wie theoretisch ausgerechnet ist, das auf dem Filter gelassene Wasser drückt den Saft nicht blos aus, sondern es verdünnt auch denselben und resultirt deswegen eine größere Absüßwassermenge; es wird

zugleich das ganze Absüßen dadurch verzögert. Um rasch und rationell auszulaugen, müßte man die Wasserschichten mit den Knochenkohlenschichten in ein solches Verhältniß bringen, daß immerwährend die größtmögliche Differenz zwischen dem Stoffgehalte der beiden herrsche, also, daß immer das Spodium vom reinen Wasser umgeben ist, wo die oben verzeichneten molekularen Erscheinungen mit ungeschwächter Kraft vor sich gehen. Damit ist jedoch auch die Nothwendigkeit eines großen Wasserverbrauches ausgesprochen, weil der Strom durch das Filter mit der nöthigen entsprechenden Vehemenz geleitet werden muß, und würde hier ein Absüßwasser solch' kleiner Concentration resultiren, daß die Kosten des zu dessen Verdampfen nöthigen Heizmateriales weit den Ertrag der Absüßwasser nicht decken würde, ungeachtet der hierdurch verzögerten Verarbeitung an Rüben. Darum muß das Absüßen so geleitet werden, daß das aus dem Filter tretende Absüßwasser eine solche Concentration aufweist, daß die im Filter enthaltenen entsprechenden Knochenkohlenschichten in ihrem Innern eine eben solche Lösung derselben Beschaffenheit enthalten, so daß hier eigentlich kein Austausch an Stoffen vorkommen kann, es resultiren dann jedenfalls solche Absüßwasser, deren weitere Verarbeitung noch rentabel ist. (Diviš in seiner Monographie »Ueber die Wiederbelebung des Spodiums« erklärt auf eine sehr interessante Art und Weise das Absüßen der Knochenkohle auf Grund der vom Prof. Dr. Schwarz »Ueber die Diffusion der Rübenschnitte« aufgestellten Deductionen.)

Man kann auch das Absüßen endlich so leiten, daß man das mit Wasser gefüllte Filter eine Zeit lang in Ruhe stehen läßt, wo dann das Wasser die löslichen Stoffe anzieht und sich im Inhalte auszugleichen trachtet. Eine solche Art des Absüßens erfordert eine längere Zeit zu

ihrem Vollenden oder es müßten einige Filter mehr aufgeſtellt werden.

Auch die Temperatur des Waſſers entſcheidet über den Fortgang des Abſüßens; es iſt hier ganz analog wie bei der Abſorption.

Das reſultirende Abſüßwaſſer iſt dann eine Löſung der im Safte urſprünglich enthaltenen und vom Spodium aufgenommenen Stoffe, aus welchen jedenfalls der Zucker in größter Menge enthalten iſt. Dadurch werden dieſe Salze wieder in Umlauf geſetzt, indem am öfterſten das Abſüßwaſſer zu den Dünnſäften gemiſcht wird und von neuem zur Verdampfung gelangt.

Zwergl (»Oe. Z.«) führt einige Abſüßwaſſer-Unterſuchungen an, und zwar aus einer ſolchen Fabrik, wo die Dickſaftfilter nach ihrem Benützen zur Filtration der Dünnſäfte verwendet wurden; das Abſüßen geſchah mit kaltem Waſſer, wo bekanntlich die Reinheit desſelben eine größere iſt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Saccharometer	4·3	3·2	1·6	1·3	0·7	0·4	0·3
Polariſation	3·64	2·48	1·19	0·82	0·38	0·19	0·13
Quotient	84	77	63	53	55	47	43

Zweite Unterſuchung:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Saccharometer	6·7	4·1	3·2	2·1	1·5	1·2	1	0·6	0·4
Polariſation	5·7	3·8	2·5	1·62	1	0·78	0·52	0·28	0·16
Quotient	85	80	79	77	67	65	52	46	40

Dieſe Unterſuchungen wiederholten wir mit Dünnſaftfiltern, wo der Dünnſaft nur für ſich filtrirt wurde, und fanden zu unſerer Ueberraſchung, daß das letzte Abſüßwaſſer, d. i. ein ſolches, das ſchon zur Verdampfung nicht gelangt, weil es blos circa 0·1 Percent Zucker enthält, einen Reinheits-Quotienten von beinahe 80 (manchmal auch darüber)

aufwies; es hängt hier sichtlich mit der Beschaffenheit der absorbirten Stoffe zusammen, indem die leicht löslichen schon gelöst wurden, während der Zucker bekanntlich schwer auslaugbar ist und auch in den letzten Partien von Absüßwasser anzutreffen ist; die ersten Absüßwasser sind also zucker-, aber auch salzreicher, während die letzten relativ weniger Salze enthalten.

Barbet führt an, daß bei einem 20.000 Kilogramm Spodium betragenden Verbrauch (was für Deutschland bei Benützung von 15 Percent Knochenkohle etwa einer Verarbeitung von 1600 Meterctr. Rübe entsprechen würde) mit dem Absüßwasser etwa 104 Kilogramm Zucker und 16 Kilogramm Salze erhalten werden, während 193 Kilogramm Zucker und 30 Kilogramm aschenbildende Stoffe im Spodium zurückbleiben und als Zuckerverlust verzeichnet werden können.

Missiagiewicz (»De. Z.« 1874) macht auf das in manchen Fabriken zu stark betriebene Absüßen aufmerksam, weil dies eigentlich dann mehr schadet als nützt. Seine Untersuchungen führte er folgend aus: 4 Liter Absüßwasser, dessen Polarisation 2 Grad Ventzke war, verkochte er bis zur Syrupconsistenz, welche 28·9 Gramm Füllmasse gab; diese hatte folgende Zusammensetzung:

Zucker		21·57 . .	74·40
organischer	Nichtzucker .	3·14 . .	10·83
anorganischer	Nichtzucker .	1·57 . .	5·45
Wasser		2·71 . .	9·32
		28·99	100·—

Auf 100 Theile Zucker hatte also diese Füllmasse 21·8 Theile Nichtzucker. Nach 35 Minuten wurde demselben Filter wieder eine Partie von 4 Liter Absüßwasser entnommen, welche 1·1 Grad Ventzke hatte. Dieses Absüßwasser

verkocht, gab 15·47 Gramm Füllmasse, welche sehr schwierig krystallisirte:

			Percent
Zucker		8·61	69·03
organischer	Nichtzucker	1·87	15·—
anorganischer	Nichtzucker	0·35	2·81
Wasser		1·64	13·16
		12·47	100·—

Auf 100 Theile Zucker kommen hier 26 Theile Nichtzucker.

Daraus ist ersichtlich, daß das zu weit getriebene Abfüßen eigentlich zwecklos ist, indem wir dann daraus einen Saft bekommen, dessen Qualität meist unter jener der Melasse steht, ungeachtet, daß das Verdampfen dieses Wassers große Auslagen verursacht und die Abfüßwasser in Gemeinschaft der Dünnsäfte verarbeitet, auf die letzteren einen sehr schädlichen Einfluß haben.

Zwergl hat ausgerechnet, daß 1 Ctr. Spodium zu seinem Abfüßen 83 Pfund Wasser braucht und 100 Pfund Wasser zum Abdampfen 22·5 Pfund guter Kohle benöthigt; 1 Kilogramm guter Kohle verdampft bei den heute herrschenden Verhältnissen kaum 4 bis 7 Kilogramm Wasser; es läßt sich also dann leicht ausrechnen, wie viel Brennmateriale wir zum Abdampfen der Abfüßwasser im Allgemeinen verbrauchen.

Bei der schädlichen Einwirkung der Abfüßwasser auf die ganze Fabrikation wurden jedenfalls auch Methoden zur Abschwächung dieses Einflusses angegeben. — So vertheilen Zwergl und Lion die weniger concentrirten Abfüßwasser-Partien in die Diffuseure, und zwar in der Weise, daß die Wasser in jenen Diffuseur gepumpt werden, dessen

Inhalt eine der Concentration der Absüßwässer entsprechende Dichte besitzt.

Dadurch werden die hier enthaltenen Salze auf eine große Masse Saft vertheilt und von Neuem zur Saturation und Filtration gebracht. In manchen Fabriken gebraucht man die Absüßwasser theilweise zum Kalkanmachen ꝛc., meistens jedoch werden sie blos als solche den Dünnsäften zugemischt.

Endlich (nach Anleitung Dr. Stammer's) führen wir eine besondere Methode der Absüßwasser-Verarbeitung an, die jetzt schon hier und da eingeführt wurde. Man verarbeitet nämlich die Absüßwasser ganz separat von dem übrigen Safte und filtrirt ihn auch für sich (Schiller, »De. Z.« 1878).

Ueberhaupt ist anzuempfehlen, eine kleine eigene Verdampfstation in der Zuckerfabrik zu haben, wo alle Absüßwasser aus dem Spodium und den Schlammpressen, sowie mattgewordene Säfte, Schmutzwasser von den Zuckerböden ꝛc. verarbeitet werden könnten und würde sich eine solche im Laufe blos einer Campagne sehr gut rentiren.

IX.

Die Wiederbelebung der Knochenkohle.

Eines der bedeutendsten und wichtigsten Processe in der Zuckerfabrik ist die Regenerirung des Spodiums, indem hier der Schwerpunkt der rationellen Arbeit bei der Filtration liegt, sowie die Erhaltung dieses so theuren Materials davon abhängig ist. Der Zweck der Wieder-

belebung ist, das schon benützte Spodium wieder wirksam zu machen, und zerfällt das Ganze in drei große Abtheilungen: 1. das Waschen, 2. das Gähren und 3. das Glühen des Spodiums. Zu jeder dieser Abtheilungen sind einige Nebenoperationen zugehörig und es entwickelte sich mit der Zeit aus den Angaben Dumont's, Schatten's, Pelouze's, Anthon's, Eißfeldt-Thumb's ꝛc. eine Methode der Wiederbelebung, die wir in Kürze hier beschreiben werden:

Das ausgelaugte Spodium wird zuerst in die sogenannte Handwäsche geführt, wo man die am Spodium mechanisch haftenden Stoffe abspült, so daß dann die weiteren Operationen dadurch erleichtert werden. Gegen fließendes Wasser wird hier nämlich das Spodium mit Hilfe von Schaufeln geworfen. So gewaschenes Spodium wird in Gährungsbottiche geführt, wo eine gewisse percentige Menge Salzsäure mit Wasser verdünnt zugelassen wird, und zwar so, daß das Spodium einige Zoll unter Wasser sich befindet, worauf nach einiger Zeit das Gähren beginnt; um eine diesem Processe günstige Temperatur zu erhalten, wird die Räumlichkeit, in welcher sich diese Bottiche vorfinden, mittelst Dampf geheizt. Das ausgegährte Spodium wird nach der Entfernung des umgebenden Wassers mit reinem Wasser von Neuem abgespült und in die Sudpfannen geführt, wo mit Ammoniakwasser, Salzsäurelösung, Sodalösung ꝛc. abwechselnd, je nach Bedarf, ausgekocht wird. Zwischen jedem Auskochen mit den genannten Stoffen wird es mit Wasser abgespült.

Von hier gelangt das Spodium auf die Waschmaschine, welche gewöhnlich so eingerichtet ist, daß hier das Spodiumpulver entfernt wird; dann wird das Spodium gedämpft, auf den Glühöfen (Darre) getrocknet und endlich geglüht. Manchenorts wird das schon geglühte Spodium

von Neuem mit Wasser gewaschen, was sehr rationell ist, indem die durchs Glühen in einfachere Stoffe überführten organischen Substanzen in Lösung übergehen; das gewöhnlich betriebene Abspülen des Spodiums bis im Filter geschieht meist sehr unvollkommen und erfüllt nicht den verlangten Zweck. Vor nicht langer Zeit wurde die Trockengährung des Spodiums hier und da betrieben, doch erfordert diese Weise einen großen Vorrath an Spodium.

In vielen Fabriken wird die Wiederbelebung des Spodiums nach eigener Art betrieben und findet man auch solche, wo die Waschungen und Auskochungen meist ausgelassen werden.

Das Waschen des Spodiums.

Die im Spodium aus dem Safte absorbirten Stoffe befinden sich in demselben größtentheils in ihrer ursprünglichen Form und können dieselben, wie bei dem Spodiumabsüßen bemerkt wurde, unverändert wieder gewonnen werden, indem der Absorptionsproceß auf bloßen physikalischen Erscheinungen basirt. Das Spodium läßt sich also mit bloßem Wasser regeneriren, denn die Attractionskraft des Wassers gegen die in der Knochenkohle enthaltenen Stoffe ist eine so große, daß ihr die Attractionskraft des Spodiums weichen muß; doch handelt es sich hier darum, daß dieser Waschungs-Proceß einen großen Zeit- und Materialien-Aufwand erheischen würde, und muß man nun solche Flüssigkeiten zu Hilfe nehmen, deren Attractionskraft für die im Spodium enthaltenen Stoffe noch weit größer ist als jene des Wassers; solche Stoffe sind: Salzsäure, Aetzkali, Ammoniakwasser, Soda ꝛc.

Das Gähren hat blos den Zweck, die organischen Stoffe in einfachere überzuführen, auf die dann die oben bezeichneten Lösungen energischer einwirken.

Durch den Wiederbelebungs-Proceß sollen folgende Stoffe entfernt werden: Farbstoffe, Eiweißstoffe, Schleimstoffe, Zucker (der nach dem Absüßen noch zurückgeblieben ist), andere organische Substanzen, die entweder absorbirt oder blos an Spodium niedergeschlagen sich hier vorfinden, Kalk in Form von Salzen oder auch als solcher und andere Verbindungen.

Auf bloßem Waschen beruht die Methode Bansen, etwas Aehnliches hat Eißfeldt-Thumb angegeben, dann Champion-Pellet ꝛc.

Der bei der Bansen'schen Methode gebräuchliche Gährungsproceß hat zur Folge, daß die organischen Stoffe in einfache, lösliche überführt werden, wornach mit Wasser gewaschen wird und der Proceß sich einigemal wiederholt.

Ueber diese Methode wurde in der Sitzung der deutschen Zuckerfabrikanten lebhaft debattirt (»Z. f. R.« 1879, Juni) und gelangte man hier zu folgenden Punkten:

1. Die Kieselsäure wird hier nicht entfernt (Drenckmann);

2. wenn viel Kalk zugegen sei, läßt sich dieser nicht vom bloßen Wasser entfernen (Handtmann);

3. nach dreimaliger Wiederholung des Processes fing das Spodium nach einer Zeit wieder an zu gähren (Krüger);

4. bei Verarbeitung von Rüben, die an organischsauren Salzen reich sind, muß bei der Wiederbelebung Salzsäure zu Hilfe genommen werden (Engel).

Die Vortheile dieser Methode liegen blos in der Schonung des Spodiums und in der Billigkeit der Methode selbst — doch sind große Wassermassen dazu nothwendig.

Durch andauerndes Dämpfen und Waschen läßt sich das Spodium ebenso regeneriren (Röllig).

Meist wird in den Fabriken das Brüdenwasser zur Spodiumwäsche verwendet, welches etwas Ammoniak enthält. Die Einen schreiben den Effect des Wassers auf Rechnung des vorhandenen Ammoniakgases, während dies von Anderen nicht anerkannt wird, weil eine so kleine Menge Ammoniak, welche noch auf große Wassermassen vertheilt ist, nicht die hier factisch bemerkbare Wirkung verursachen könnte, vielmehr dies das heiße Wasser selbst thut, was mit den Anschauungen von Bansen völlig übereinstimmt. Möglich bleibt es jedoch immer, daß doch das Ammoniak als Zersetzungsmittel hier wirke, und zwar meist auf die organischen Substanzen.

Auf die Wirkung des Brüdenwassers machten aufmerksam: Dr. Stammer, Baumann ꝛc., und Marschall (»Z. f. R.« 20, 663) bewies thatsächlich, daß das Brüdenwasser eine Kalk-Reducirung im Spodium zur Folge hat; übereinstimmende Resultate erhielten Dr. Stammer und Wagner.

Auf der Benützung dieses Wassers basiren dann einige Methoden: so die Eißfeldt-Thumb'sche, Sěbor'sche, welche Ammoniak-Lösungen empfehlen; Ammoniak in Form von Salmiak benützt Divis-Pfleger, wo zugleich auch die Salzsäure wirkt.

Das Brüdenwasser enthält das Ammoniak in Form von kohlensaurem Ammonium, und ist dies das Product der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Stoffe unter Einwirkung der fixen Alkalien bei höherer Temperatur. Es ist völlig frei aller aschebildenden Stoffe und enthält nach Čech 0·013 bis 0·026 Percent, nach Dr. Stammer (»D. J.« 177, 163) 0·006 Percent, nach Marschall 0·02 bis 0·08 Percent Ammoniak. Dr. Stammer (Jahres-

bericht, 1857) fand auch hier die Essigsäure und (»De. Z.« 1876, Dec.) andere organische flüchtige Säuren.

Es resultirt dieses Wasser aus 100 Ko. Rüben ca. 15 Liter mit den Temperaturen 75—80° C. und kann also diese Menge bei rationeller Einrichtung zur Spodiumwäsche genügen. Es wurde auch die Frage laut, ob sich dieses Wasser nicht besser zur Kesselspeisung eigne (Jičinský »De. Z.« 1874). Doch dürfte das Ammoniak hier als den Dampf begleitend hie und da von schädlichem Einflusse sein und hat gewöhnlich die Zuckerfabrik das Condensationswasser aus den Kochschlangen ꝛc. im Ueberschusse.

Die Methode Sěbor ist identisch mit jener Eißfeldt-Thumb — beide Methoden basiren auf der Wirkung des Ammoniaks auf die im Spodium enthaltenen Stoffe; in der That kann man die Wiederbelebung mit diesem Stoffe zur Genüge bewerkstelligen. (Bodenbender »Z. f. R.«, 1871, 458; 1872, 233).

Doch muß man einen eigenen Auskochungsproceß betreiben, indem die Farbstoffe vom bloßen Ammoniak nicht entfernt werden, und zwar muß man das Spodium gleich nach dem Ausführen aus dem Filter mit etwas Salzsäure, dann mit Wasser und mit Aetznatronlauge (33 percentig) je 8—10 Minuten auskochen; dann erst schreitet man zur Behandlung mit Ammoniak, der die organischsauren Kalksalze in lösliche überführt, und wäscht den freien Kalk aus.

Eißfeldt meint, daß sich hier lösliche Doppelverbindungen bilden; sehr günstig haben sich über diese Methode ausgesprochen, Cech (»Z. f. R.«, 1870, 505) und Marschall (»Z. f. R.«, 1870, 663). Diese Methode soll die Umgehung des Gährens und des Glühens des Spodiums bezwecken, obwohl bewiesen wurde, daß eigentlich doch nach einer Zeit diese Operationen vorgenommen werden mußten.

Anthon und Pelouze (»D. J.«, 134, 396) haben die Benützung einer Aetzlauge anempfohlen, was von den Zuckerfabriken in der That mit gutem Erfolge befolgt wird obzwar nur als eine ergänzende Operation.

Eye (»Z. f. R.«, 1861, 352) in neuerer Zeit, dann Pfleger-Divis benützten zur Spodium-Regeneration den Salmiak und wollen hierdurch das Gähren und Glühen umgehen.

Es soll hier folgender Proceß stattfinden:

$$2\,NH_4\,Cl + Ca\,O = Ca\,Cl_2 + 2\,NH_3 + O\,H_2$$

Das freigewordene Ammoniakgas wirkt dann auf die organischen Substanzen zersetzend ein, theilweise wird es wieder in Salzsäure geführt und der Salmiak solcherart regenerirt.

Es wurde hierbei constatirt, daß der Salmiak zersetzend auf den phosphorsauren Kalk des Spodiums einwirkt, wobei die Structur immer leidet. Mategczek (»Z. f. R.« in Böhmen 1 und 2) studirte das Verhalten des Salmiaks auf Spodium näher und erkannte, daß diese Wiederbelebungsmethode 3·3mal so viel kostet, wie die gewöhnliche.

Hager führt an, daß der Salmiak auf den zur Structur nicht gehörigen kohlensauren Kalk wirke:

$$C\,O_3\,Ca + 2\,NH_4\,Cl = C\,O_3\,(NH_4)_2 + Ca\,Cl_2$$

Doch ist diese Wirkung sehr abhängig von den neben diesem Kalk im Spodium sich vorfindenden Substanzen. Mategczek bewies ganz absolut, daß der zur Structur gehörige kohlensaure Kalk dabei zersetzt wird. Preis constatirte eine Zersetzung des phosphorsauren Kalkes. Nach Vogl (»J. f. Ch.«, 1, 196) unterstützt der Salmiak die Löslichkeit des Gypses, indem sich im Spodium durch den vorher verzeichneten Proceß kohlensaures Ammonium bildet,

das erst mit dem schwefelsauren Kalk eine Wechselzersetzung erleidet, es bildet sich schwefelsaures Ammonium. Doch nach Wittstein (Repert. 57, 18) zersetzt sich diese frisch gebildete Verbindung mit dem kohlensauren Kalke wieder von Neuem.

Peyrou, Leplay und Cuisinier (»D. J.«, 163, 386, 164, 60, 63) führen das ganze Wiederbeleben im Filter selbst aus, und zwar beruht dieses auf wiederholtes Waschen mit Wasser, Salzsäurelösung, Sodalösung, Dämpfen ꝛc. Weiter bringen sie das Spodium mit sauren, phosphorsauren Kalk zusammen, wobei folgender Proceß stattfinden soll:

$$Ca_3 (P O_4)_2 + Ca H_4 (P O_4)_2 = 4 (Ca H_2 P O_4)$$

Doch die Gegenwart des kohlensauren Kalkes und der Alkalien lassen die Bildung dieses Salzes nicht zu, sondern bildet sich eher darin: basisches Kalkphosphat, oder phosphorsaure Alkali-Verbindungen, die bei der Filtration in den Saft übergehen.

Champion und Pellet waschen das Spodium mit Wasser aus, doch darf ein Waschwasser nicht länger als vier Stunden mit dem Spodium in Berührung bleiben, um nicht die Gährung hervorzurufen, der immer dann das Glühen folgen muß.

Zum Waschen des Spodiums muß im Allgemeinen das reinste Wasser benützt werden, denn bei der Anwendung eines schmutzigen, salzreichen Wassers würde das Spodium noch mehr verunreinigt als gereinigt werden. Monier (Elsner »Ch. techn. Mitth.«, 1849, 60) referirt über ein zur Spodiumwäsche benütztes Wasser, das im Liter 58 Milligr. organische Substanzen enthielt; so ein Wasser, namentlich zum Abspülen des Spodiums im Filter gebraucht, hat nur schädliche Folgen.

Aus den oben citirten Methoden geht klar hervor, daß das Gähren des Spodiums sehr schwer zu umgehen sei, und muß dieses zum großen Leidwesen des Fabrikanten, sowie der Arbeiter noch weiter betrieben werden.

Das Gähren des Spodiums hat den Zweck, die organischen Stoffe theilweise zu entfernen, theilweise sie in einfache lösliche überzuführen, welche dann durch das nachfolgende Waschen und Glühen möglichst vollkommen entfernt werden. Die hier beigegebene Salzsäure ertheilt dem Ganzen eine saure Reaction, bei welcher und bei der nöthigen Temperatur die hier vorfindbaren Stoffe in Gährung gerathen, theilweise dann nur in bloße Fäulniß. Die Salzsäure ist niemals hier als zur Entfernung von Kalk dienend zu betrachten, sondern nur als Gährungserreger, wo dann die gebildeten organischen Säuren lösliche Verbindungen mit den hier enthaltenen mineralischen Stoffen eingehen. (Dr. Drenckmann).

Im Allgemeinen wird jetzt die nasse Gährung betrieben und soll die hierzu angewendete Salzsäure, wenigstens im praktischen Sinne, frei sein von Gyps oder Schwefelsäure.

Von manchen Seiten wurde hier die Essigsäure zur Verwendung anempfohlen, weil sie die Structur des Spodiums nicht angreift und keine Schwefelsäure enthält.

Dr. Scheibler und Knapp erkannten jedoch, daß sie hinter dem theoretisch ausgerechneten Effecte weit zurückbleibt, was jedoch bei der Salzsäure von Dr. Stammer ebenso constatirt wurde.

Dann erheischt die Anwendung der Essigsäure eine große Aufmerksamkeit, indem bei unrichtiger Behandlung immer etwas essigsaurer Kalk in den Poren der Knochenkohle zurückbleibt, der beim Glühen in Aceton und kohlensauren Kalk überführt wird; bei Gegenwart von etwas

Calciumchlorid bildet sich eine Glasur über das Spodium und macht es unwirksam. Weiter wird das phosphorsaure Eisen von der Essigsäure nicht angegriffen.

Der vom Spodium absorbirte Kalk findet sich im Spodium in Form von freiem, kohlensaurem, schwefelsaurem und organischsaurem (0·7—3·9 Percent nach Dr. Schulz) Kalk vor und zwar in löslicher und unlöslicher Form; woraus weiter folgt, daß die Handwäsche hier von großer Wirkung sein und so die Gährungsdauer sehr abkürzen kann. Uebrigens wird von vielen Seiten das Spodium nur durch bloße Handwäsche gewaschen, wobei jedoch große Verluste durch Zerbröckeln entstehen; der Verlust beträgt bei jedem Umschaufeln $^1/_2$ Percent (Stohmann).

Das Gähren selbst wird nach Liebig und A. Ch. Morreu durch eigene rothe und grüne Organismen erregt, welche Ehrenberg Chamidomonas pulvisculus benannte, unter deren Einflusse sich ein Gas entwickelt, das 61 Percent Sauerstoff enthält, der dann hier oxydirend wirken soll. In der That findet man in dem Gährungswasser immer lebende Organismen. Auf den Verlauf der Fäulniß hat nach Müller-Pouillet (542) das Licht einen großen Einfluß, was den Zuckerfabriken zu empfehlen ist, wo meist die Gährlocale in finsteren Winkeln placirt sind.

Aus den hier sich entwickelnden Gasen sind zu nennen:

Die Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und unterschiedliche Kohlenwasserstoffgase. Der Schwefelwasserstoff bildet sich durch die Wirkung der Säuren auf die Sulphide, so wie durch Zersetzung der Albuminate.

Aus den Pflanzensäuren entsteht unter dem Einflusse der vegetabilen Fermente, bei Gegenwart von Albumin,

Essigsäure und Kohlensäure (Buchner »Ann. d. Ch. Ph.«, 78, 207).

Auch der hier enthaltene Zucker unterliegt ähnlichen Processen wie andere organische Stoffe (Dr. Renner »D. J.« CLXVI., 295) und ist also unnöthig, etwas Melasse zuzugeben, wie dies anempfohlen wurde, und deren Gegenwart nur schädliche Folgen hat. So bildet sich dabei auch eine besondere Masse ähnlich dem Gummi und dann ein krystallinischer Körper, der identisch ist mit dem süßen Bestandtheile der Manna (Liebig 161); in Folge dieser Bildungen wächst die ganze Masse im Gährbottiche zusammen und bietet der Reinigung dann besondere Hindernisse.

Das Brüdenwasser zu der Gährung ist nicht anzuempfehlen wegen des hier enthaltenen Ammoniaks und weil dieses so werthvolle Wasser sich beim Waschen besser ausnützt. Das Gähren dauert 2—7 Tage — dann wird die milchige Flüssigkeit abgelassen und das Spodium zum Auskochen geführt, um die in einfachere überführten organischen Stoffe in Lösung zu bringen. Zu diesem Zwecke wird jenes abwechselnd mit Salzsäure, Aetznatron ꝛc. gekocht und führt das letztere auch solche Stoffe leicht in Lösung, die mit Wasser sehr schwierig gelöst werden könnten.

Das Auskochen mit Sodalösung bestimmter Dichte hat blos die Entfernung des Gypses zum Zwecke und geschieht dabei folgender Proceß:

$$S O_4 Ca + C O_3 Na_2 = S O_4 Na_2 + C O_3 Ca.$$

Doch geht diese Reaction nur sehr schwierig vor sich und entfernt dieses Sodiren nichts anderes als blos Gyps (Stammer »D. J.« 161, 141).

Hierauf wird das Spodium mit reinem Wasser gewaschen und sodann gedämpft, wobei die in den Poren ent-

haltenen Stoffe dadurch ausgetrieben werden, sowie das Spodium zum Trocknen vorbereitet wird. Das Spodium muß so getrocknet werden, daß es völlig trocken in die Glühcylinder gelangt und daß es einen bestimmten Temperatursgrad hat.

Nach Horský (»De. Z.« 1876) bei unvollkommenem Trocknen, wo also in den Spodiumporen noch Wasser zurückbleibt, wird dieses in den Glühcylindern in Dampf verwandelt, der das Spodiumkorn zersprengt und so Verluste verursacht. Die Temperatur an den Trockenplatten soll auf 70 bis 76 Grad R. gehalten werden.

Das Glühen des Spodiums.

Die durch das Gähren zersetzten und durch das nachherige Waschen und Kochen nicht entfernten organischen Substanzen werden durch das Glühen in gasförmige Producte überführt und dadurch entfernt. Das Glühen wollte man noch mehr als das Gähren durch unterschiedliche Waschungen ꝛc. umgehen, weil durch dasselbe folgende Uebelstände entstehen:

1. Es ist die Möglichkeit der Bildung der weißgebrannten Knochen vorhanden, so daß das Spodium in Folge der gesinterten Structur unwirksam wird.

2. Bei Gegenwart kleiner Mengen Alkalichloriden, Zucker, Kieselsäure ꝛc., die durch das Abspülen und Dämpfen des Spodiums im Filter theilweise entfernt werden könnten, verwandeln sich diese beim Glühen in eine Glasur, die das Spodiumkorn überzieht und es ebenfalls unwirksam macht.

3. Die Gegenwart von etwas Gyps, welcher bei der Filtration nur theilweise in die Säfte übergehen möchte, reducirt sich hier auf Kosten des Kohlenstoffes vom Spodium auf leicht lösliches Schwefelcalcium.

4. Wenn organische Substanzen gegenwärtig sind, so werden diese beim Glühen theilweise entfernt, theilweise gehen sie über:

a) in Kohlenstoff, der die Spodiumdichte größer, dafür aber dessen Wirkung kleiner macht und die Poren desselben verengt, so daß die Capillarität hier stärker auftreten kann;

b) bei Gegenwart von Kalk bildet sich kohlensaurer Kalk, der eben solche Nachtheile hat wie der gebildete Kohlenstoff, nebstdem er bei nachfolgendem Regenerations-Turnuse mit Salzsäure entfernt werden muß.

Die Temperatur beim Glühen soll 300° R. betragen, wie es von Walkhoff bestätigt wird; die des aus den Glühcylindern austretenden Spodiums soll nicht 28° R. (Horsky) übersteigen.

Ist die Temperatur niedrig, werden nicht die organischen Substanzen zerlegt; es verbleiben hier Ulminstoffe, die erst durch Waschen entfernt werden; stickstoffhaltige Substanzen sind in solchem Spodium als Cyan-Verbindungen vorhanden. Die Differenz der organischen Substanzen ist vor und nach dem Glühen so unbedeutend, daß das so theuere Glühen gänzlich unbegründet ist (Barbet). Dagegen will Schreiber (»Z. f. R.« 1878, August) den Effect der Wiederbelebung hauptsächlich in das Glühen verlegen.

Man muß also bei der Beurtheilung sehr vorsichtig vorgehen, wenn man bedenkt, wie getheilt hier die Ansichten sind. Jedenfalls ist aber bewiesen worden, daß eine Sorte neuer Knochenkohle nach dem einmaligen Glühen 9 Percent der ursprünglichen Wirkungskraft verlor (Champion-Pellet). Das Glühen des Spodiums mit Blut oder Potasche macht es zu einem sehr entfärbenden Materiale (Stohmann).

Nach dem Glühen wird das Spodium in die Filter gefüllt, mit reinem Wasser abgespült und gedämpft. Beim Dämpfen bildet sich immer Ammoniak als Zersetzungs-Product der hier sich vorfindenden Cyanide, wobei auch Sulfide zerlegt werden. Nach Schreiber entfernte das Dämpfen 2·5 Percent organische und 3·3 Percent unorganische Stoffe.

Es werden hier noch einige Regenerations-Methoden hervorgehoben:

Hodek (»Z. f. R.« in Böhmen 1874, Februar) arbeitet hier folgendermaßen:

Das Spodium wird aus dem Filter ausgeführt, gewaschen, getrocknet und geglüht, dann wird es mit 5—15 Percent Salzsäure ausgekocht, wodurch ein Spodium erhalten wird, das 4—6mal besser wirkt als das gewöhnlich regenerirte. Durch das Glühen werden die organischen Substanzen verkohlt und dann durch Salzsäure entfernt; jedenfalls muß aber hier der zur Constitution gehörige kohlensaure Kalk ebenfalls gelöst werden, sowie der phosphorsaure Kalk, daher wird das Spodium bald ruinirt.

Beanes behandelt das luftleer gemachte Spodium mit Chlorgas $Ca\,O + Cl_2 = Ca\,Cl_2$, das in Wasser löslich ist.

Krieger regenerirt mittelst luftfreier Kohlensäure.

Adolphi will das Gähren im Filter ausgeführt haben.

Im neuen Spodium ist das Chlorgas an Natrium, Schwefelsäure an Kalium gebunden, während sie im regenerirten an Calcium gebunden sind.

Im neuen enthaltene Cyan-Verbindungen sind in regenerirten weniger vertreten, weil das letztere sehr wenig stickstoffhaltigen Kohlenstoff enthält.

Im regenerirten Spodium lassen sich organische Kalk-Verbindungen nachweisen (Schulz, Stammer), die man quantitativ nach der Methode Thorn mittelst der Titration mit Chamäleon bestimmt.

Nach Wood und Rubel oxydirt ein Theil Chamäleon 5 Theile organischer Substanz.

Das Schwefel im neuen Spodium ist an Kalk gebunden, im wiederbelebten an Eisen und Kalk.

Inhalt.

Seite

Vorwort XV

Erster Theil: Die Saturation der Rübensäfte.

I. Der Rübenrohsaft 3

II. Der Kalkstein und Scheidekalk 10

III. Das Saturationsgas 20

IV. Die Menge und Art der Zugabe des Kalkes zur Saturation des Rohsaftes 30

Der Zusatz von Kalk zum Rohsafte in ungelöschtem Zustande 36

Benützung der Aussüßwasser zur Kalkbereitung 42

Der Kalk in Form eines Kalksaccharats 46

V. Die Wirkung des Kalkes auf einzelne Bestandtheile des Rübensaftes 50

VI. Einige Methoden der Saturation 64

a) Einfache Saturation 64

b) Die doppelte Saturation 68

c) Hodik's Compressions-Verfahren, oder die Saturation mit Kohlensäure unter Hochdruck 72

VII. Die Alkalinität des saturirten Saftes 73

VIII. Diverse Mittel zum Entkalken des saturirten Saftes 82

IX. Der Effect der Saturation 88

Der Reinigungs-Proceß der Saturation 102

X. Der Saturationsschlamm und seine Auslaugung 114

Kalkschlammpreßlinge von der Frey-Jelinek'schen Saturation 114

a) Probenahme des Schlammes 124. — b) Zuckerbestimmung 124.

XI. Die Saturation des Dicksaftes 126

XII. Die Saturation der Syrupe und Saccharate . . 130

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Zweiter Theil: Die Filtration der Rübensäfte über Knochenkohle.

Seite

I. **Die anfängliche Benützung des Spodiums** 135
II. **Die physikalen Eigenschaften der Knochenkohle und ihre chemische Zusammensetzung** 141
III. **Die Wirkungsweise des Spodiums** 153
IV. **Die Spodium-Surrogate** 182
V. **Die Zusammensetzung der unfiltrirten Dünnsäfte** (saturirter Saft), der filtrirten Dünnsäfte, der unfiltrirten Dicksäfte (die verkochten Dünnsäfte), der filtrirten Dicksäfte bis zur Krystallisation (Füllmasse) und ihr Verhalten gegen die Knochenkohle 193
VI. **Die Wirkungsweise des Spodiums auf verschiedene Stoffe im Speciellen** 243
a) Ueber die Absorption des Wassers und des Wasserdampfes 243
b) Absorption von Zucker 244
c) Ueber die Absorption von Kalk 246
d) Die Absorption der fixen Alkalien und ihrer Verbindungen 247
e) Die Wirkung des Spodiums auf das Ammoniak und die Ammoniumsalze 250
f) Ueber die Absorption verschiedener Salze durch Spodium 251
g) Ueber die Absorption der Farbstoffe 253
h) Ueber die Wirkung der Knochenkohle auf die Rübensäfte 254
VII. **Die Form und die Temperatur, bei welcher das Spodium am besten wirkt** 256
VIII. **Die Abfüßwasser** 263
IX. **Die Wiederbelebung der Knochenkohle** 269
Das Waschen des Spodiums 271
Das Glühen des Spodiums 280

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Die Fabrikation des Rübenzuckers.

Enthaltend:

Die Erzeugung des Brotzuckers, des Rohzuckers, die Herstellung von Rassinad- und Candiszucker

nebst einem Anhange

über die Verwerthung der Nachproducte und Abfälle etc.

Zum Gebrauche als Lehr- und Handbuch leichtfaßlich dargestellt

von

Richard v. Regner,

Chemiker und Mitglied mehrerer technischer Vereine.

Mit 21 erläuternden Abbildungen.

14 Bogen. Octav. Eleg. geh. 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mark.

Obgleich über Rübenzucker-Fabrikation einige ausgezeichnete, streng wissenschaftliche und fachmännisch gehaltene, auch sehr umfangreiche Werke existiren, so läßt es sich doch nicht läugnen, das gerade dieser Industriezweig in der Literatur nur spärlich vertreten ist. Daher und in Anbetracht der hohen Bedeutung und des raschen Aufschwunges, welchen die Rübenzucker-Industrie seit Kurzem erlangt hat, bedarf das Erscheinen dieses Buches wohl keiner besonderen Rechtfertigung.

Der Weg, welchen der Verfasser bei Behandlung des Stoffes einzuschlagen hatte, war gewissermaßen schon gekennzeichnet. Es war ihm daran gelegen, ein Buch zu schreiben, welches, entgegen der bisher üblichen breiten und meist theoretischen Abwicklung des Gegenstandes, die Fabrikation des Rübenzuckers möglichst kurz und bündig, auch dem nicht wissenschaftlich Gebildeten verständlich, in ihrer Gesammtheit darstellen soll. Von diesem Standpunkte aus hat sich derselbe, gestützt auf praktische Anschauung und theoretische Fachstudien, bemüht, die Erzeugung des Rübenzuckers mehr von der praktischen Seite darzustellen, doch hat er hierbei stets auch die chemischen Grundlagen und Beziehungen hervorgehoben, denn ohne diese ist ein Verständniß der Sache nicht gut möglich.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Grundzüge der Chemie

in ihrer Anwendung auf das praktische Leben.

Für Gewerbetreibende und Industrielle im Allgemeinen, sowie für jeden Gebildeten.

Bearbeitet von

Dr. Willibald Artus

Professor in Jena.

Mit 24 Abbildungen. 34 Bogen. 8. Eleg. geh. Preis 3 fl. 30 kr. ö. W. = 6 Mark.

Die ganze Natur bildet die Werkstätte, wo unaufhörlich Neubildungen und Zersetzungen stattfinden, wodurch dieselbe ihren ewigen Kreislauf unterhält. Der Mensch ist darauf hingewiesen, die Natur für sich selbst nutzbar zu machen; dies setzt jedoch ein Verständniß derselben voraus. Bieten nun schon die Naturwissenschaften im Allgemeinen hierzu die Hand, so ist es vorzugsweise die Chemie, die wir als die Leuchte in den Werkstätten der Künstler, Fabrikanten und Gewerbetreibenden bezeichnen können; sie ist es, welche durch ihre praktische Anwendung belebend und erfrischend auf alle Zweige des menschlichen Vollbringens gewirkt hat, und daher erklärt sich der Nutzen, ja, die Nothwendigkeit des chemischen Studiums für jeden Gewerbetreibenden und Gebildeten. — Der Verfasser, der eine Reihe von Jahren neben seinen akademischen Vorträgen auch für Gewerbetreibende und ein gemischtes Publikum überhaupt Vorträge über Chemie hielt, erkannte die Nothwendigkeit eines leicht verständlichen Werkes über Chemie, welches möglichst ohne viel Formelwesen geeignet ist, den Industriellen, wie überhaupt jeden Gebildeten mit diesem wichtigen und einflußreichen Theile der Naturwissenschaften bekannt zu machen, sie hier einzuführen, um dann später größere und umfassendere Werke gründlich verstehen zu können und so den höchsten Nutzen von der Chemie zu gewinnen.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Die Fabrikation der Knochenkohle und des Thieröles.

Eine Anleitung

zur rationellen Darstellung der Knochenkohle oder des Spodiums und der plastischen Kohle, der Verwerthung aller sich hierbei ergebenden Nebenproducte und zur Wiederbelebung der gebrauchten Knochenkohle.

Von

Wilhelm Friedberg

technischer Chemiker.

Mit 13 Abbildungen. 15 Bogen 8. Geh. Preis 1 fl. 65 kr. ö. W. = 3 Mark.

Die Knochenkohle, sowohl als schwarzfärbender, hauptsächlich aber als entfärbender Körper, hat in der Neuzeit in den verschiedensten Zweigen der menschlichen Thätigkeit eine so mannigfaltige Verwendung gefunden, daß ein Werk, welches die verschiedenen Verwandlungsarten der Knochenkohle behandelt, zu den nothwendigen und zeitgemäßen gezählt werden darf.

Der als eminent anerkannte Verfasser giebt in diesem Werke eine Schilderung der Beschaffenheit der Knochen, sowohl auf ihre anatomische Structur als ihre chemische Zusammensetzung, sowie er der Fettgewinnung durch Auskochen und durch Extraction der Knochen, ferner der Fabrikation der Knochenkohle im Besondern, der plastischen Kohle und dem Thieröle, endlich dem Entfernen des Gypses aus der Knochenkohle und dem Ausglühen der Kohle seine besondere Aufmerksamkeit zuwendete.

Die dazu verwendeten Apparate sind in 13 Abbildungen veranschaulicht, und ist das Buch seiner ganzen Anlage nach allen Fabrikanten von Knochenkohle oder des Spodiums, sowie Allen, die aus den Nebenproducten und der Wiederbelebung der gebrauchten Knochenkohle Nutzen ziehen wollen, bestens empfohlen.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

TP390
59
35700